

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 10 Том 85
жовтень
2019

Науковий журнал Заснований в січні 1925 року Виходить 6 разів на рік

Зміст

Фізична хімія

- ШМАТОК Ю.В., ГЛОБА Н.І., НІКІТЕНКО В.М., БАБЕНКОВ Є.А., КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С. Електрохімічні характеристики плівок олова при циклуванні в літій-іонних акумуляторах 67
- ГАЛАГУЗ В.А., МАЛЬОВАНІЙ С.М., ПАНОВ Е.В. Синтез нанокристалів LiFePO_4 у середовищі іонної рідини з використанням НВЧ-нагріву 78
- СМІЛИК В.О., ФОМАНЮК С.С., КОЛБАСОВ Г.Я., РУСЕЦЬКИЙ І.А. Фотоелектрохімічні властивості плівок на основі ванадатів вісмуту та міді. 83
- САЧУК О.В. Синтез $\text{CeO}_2\text{-MoO}_3$ -каталізаторів селективного окиснення етанолу нетрадиційними методами 91

Органічна хімія

- КОБРИНА Л.В., БОЙКО В.В., РЯБОВ С.В., ОРЕЛ Л.А., СИНЕЛЬНИКОВ С.І., ШТОМ-ПЕЛЬ В.І. Поліакриламідні матриці на основі β -циклодекстринвмісного псевдоротахсану для пролонгованого вивільнення лікарських препаратів: синтез та властивості . . 102

Содержание

Физическая химия

- ШМАТОК Ю.В., ГЛОБА Н.И., НИКИТЕНКО В.Н., БАБЕНКОВ Е.А., КУБЛАНОВСКИЙ В.С. Электрохимические характеристики пленок олова при циклировании в литий-ионных аккумуляторах 67
- ГАЛАГУЗ В.А., МАЛЕВАНЫЙ С.М., ПАНОВ Э.В. Синтез нанокристаллов LiFePO_4 в среде ионной жидкости с использованием СВЧ-нагрева. 78
- СМИЛЫК В.О., ФОМАНЮК С.С., КОЛБАСОВ Г.Я., РУСЕЦКИЙ И.А. Фотоэлектрохимические свойства пленок на основе ванадатов висмута и меди. 83
- САЧУК Е.В. Синтез $\text{CeO}_2\text{-MoO}_3$ -катализаторов селективного окисления этанола нетрадиционными методами 91

Органическая химия

- КОБРИНА Л.В., БОЙКО В.В., РЯБОВ С.В., ОРЕЛ Л.А., СИНЕЛЬНИКОВ С.И., ШТОМ-ПЕЛЬ В.И. Полиакриламидные матрицы на основе β -циклодекстринсодержащего псевдоротахсана для пролонгированного высвобождения лекарственных препаратов: синтез и свойства 102

Contents

Physical Chemistry

- SHMATOK Yu.V., GLOBAL N.I., NIKITENKO V.M., BABENKOV E.A., KUBLANOVSKY V.S. Electrochemical characteristics of tin films in cycling in lithium-ion batteries. . . 67
- GALAGUZ V.A., MALOVANYI S.M., PANOV E.V. Synthesis of LiFePO_4 nanocrystals in the ion-liquid medium using microwave heating 78
- SMILYK V.O., FOMANIUK S.S., KOLBASOV G.Ya., RUSSETSKIY I.A. Photoelectrochemical properties of films based on bismuth and copper vanadates 83
- SACHUK O.V. Synthesis of $\text{CeO}_2\text{-MnO}_3$ catalysts of selective ethanol oxidation by non-traditional methods 91

Organic Chemistry

- KOBRINA L.V., BOYKO V.V., RIABOV S.V., OREL L.A., SINELNIKOV S.I., SHTOMPEL V.I. Polyacrylamide matrix based on β -cyclodextrin-containing pseudorotaxane for drugs release : synthesis and properties 102

Yu.V. Shmatok¹, N.I. Globa^{1*}, V.M. Nikitenko², E.A. Babenkov², V.S. Kublanovsky²

ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF TIN FILMS IN CYCLING IN LITHIUM-ION BATTERIES **

¹ Joint Department of Electrochemical Energy Systems of National Academy of Sciences of Ukraine, 38a Vernadsky boulevard, Kyiv, 03680, Ukraine

² V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

* e-mail: gnl-n@ukr.net

Thin electrolytic fine tin sediments were obtained from pyrophosphate electrolyte under different electrolysis conditions and duration. The electrochemical characteristics of tin coatings as anode materials of lithium-ion batteries are studied using potentiodynamic and galvanostatic cycling methods. The effect of the properties of coatings, in particular their mass, on the value of specific capacitance and its stability, including during discharge with different current densities, has been established. It is shown that the studied tin sediments have high initial specific capacity that is close to theoretically possible. The maximum stability of the specific capacity during cycling is characteristic of electrodes with minimal masses of precipitation. The impedance spectra recorded for the studied electrodes in the initial state and after the first lithiation are analyzed.

K e y w o r d s: electrodeposition, pyrophosphate electrolyte, tin films, specific capacity, reversibility, lithium-ion battery.

INTRODUCTION. In modern lithium-ion batteries (LIB), graphite is most widely used as anode. It is capable of providing more than a thousand charge/discharge cycles with a relatively low capacity loss. However, carbon anodes do not meet a number of requirements for modern LIBs, since they have a low specific capacity ($372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), a low discharge rate, and a relatively narrow operating temperature range [1]. The development of new anode materials, characterized by high specific capacitances and den-

sity of discharge currents, is an urgent task. Alloy-forming materials are considered as an alternative to replacing carbon anodes, among which the most promising are silicon, tin, and tin-containing composite coatings, in particular alloys of tin with nickel, cobalt, copper, zinc, antimony [2, 3].

The authors of [4, 5] proposed methods for increasing the specific characteristics of carbon materials when used in LIB by producing thin films of Sn/C nanocomposites on the carbon surface or by dispersing tin into an electrically

** This work was carried out in the framework of the target research program of the National Academy of Sciences of Ukraine “New Functional Substances and Materials of Chemical Engineering”, project No. 7–19, 2019.

conductive microporous carbon membrane.

One of the simplest and most easily controlled methods for producing coatings with metals and alloys, which makes possible to control their structure and functional properties, is electrochemical deposition of complex electrolytes from aqueous solutions [6, 7].

The morphology, structure, and, consequently, the properties of the resulting coatings are affected by the electrolysis parameters and the electrolyte composition, in particular, the composition of electrochemically active complexes (EAC) directly discharged on the electrode [8, 9]. The authors of [10–12] substantiated the criteria for the selection of ligands for complex, including multiligand, electrolytes and the conditions for their compatibility in one coordination sphere during the formation of mixed-ligand complex compounds. This allows one to control the braking of the electrode process and, therefore, the structure and functional properties of the resulting coatings [12, 13].

Earlier [14], we published the results of studies of thin tin films obtained from complex tartrate (KNa₂tart), citrate (Na₃citr), and citrate-trilonate (Na₃citr/Na₂H₂edta) electrolytes as LIB anodes. It has been shown that the nature of the ligand determines such electrochemical characteristics as the specific capacitance value and cycling efficiency. The most stable charge/discharge characteristics were obtained for tin sediments deposited from citrate electrolyte [14].

Of scientific interest is the study of electrochemical properties (specific capacity, corrosion resistance, and cycling efficiency in LIB) of thin tin deposits obtained from pyrophosphate electrolyte under various electrolysis conditions, as one of the most promising anode materials for LIB.

The process of electrodeposition of tin(II) from a pyrophosphate electrolyte, unlike tartrate, citrate, and citrate-trilonate electrolytes, is limited by the previous chemical reaction of dissociation of the complexes $[\text{Sn}(\text{HP}_2\text{O}_7)(\text{P}_2\text{O}_7)]^{5-}$ or

$[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$, composition of which is determined by pH [10]. This allows to control the braking of the electrode process and, therefore, the morphology, structure and properties of the obtained tin films, in particular their porosity. In addition, pyrophosphate electrolytes are economically more advantageous than, for example, citrate or tartrate electrolytes.

In this regard, this work is devoted to the study of the electrochemical properties of thin tin deposits obtained from pyrophosphate electrolyte under different electrolysis conditions.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. Tin precipitates were obtained on a copper foil substrate with a surface of 2 cm² from a pyrophosphate electrolyte of the composition, g·l⁻¹: SnCl₂·2H₂O – 90, K₄P₂O₇·3H₂O – 425, NH₄Cl – 50, at pH 7.2. Electrolysis was carried out at current densities of 1–1.5 mA cm⁻² and temperature of 25 °C for 15–45 min. Platinum was used as the anode. For the preparation of electrolytes, reagents of the analytical grade were used.

Before applying precipitation, the surface of the copper substrate was degreased with soda and Viennese lime, etched and activated according to the procedure [15], washed with distilled water and dried at a temperature of 60 °C. The electrolysis parameters were set using a PI-50-1 potentiostat and a PR-8 programmer. The electrolysis was carried out under conditions of natural convection. The mass of tin precipitation was determined on an analytical balance "ADV-200M" with an accuracy of ±0.01 mg.

Electrochemical studies of the obtained tin precipitates were carried out in disk cells of size 2016. A 1M solution of lithium bis-(tri-fluoromethane) sulfonimide (LiTFSI) in a mixture of fluoroethylene carbonate and dimethyl carbonate solvents taken in a mass ratio of 1:3 was used as an electrolyte. As an auxiliary electrode and a reference electrode lithium metal was used. Celgard 2400 polypropylene film with thickness of

25 μm was used as a separator. Working electrodes with tin precipitates ($S = 2 \text{ cm}^2$) immediately before assembling the cells were dried in vacuum at a temperature of 100 $^\circ\text{C}$. All operations related to the preparation of electrodes, electrolytes and cell assembly were carried out in dry glove boxes.

Current-voltage characteristics were recorded on potentiostat P-30 "Elins" at a sweep speed of $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, a temperature of $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, and a voltage range of 0.01–1.20 V. For galvanostatic tests Neware Battery Testing System was used with the appropriate soft-ware. The cycling was carried out in the voltage range of 0.01–1.1 V at currents from 100 to $500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

The impedance curves of the two electrodes cells with tin and lithium electrodes in initial state and fully discharged (after the first lithiation) state were obtained at the frequency range from 0.08 Hz to 50 kHz and amplitude of applied voltage of 10 mV. The experiment was carried out after establishing a constant value of the open circle voltage (OCV) in the cells.

The process of incorporation of lithium into tin proceeds according to the mechanism of alloy formation and is characterized by multistage processes [16]. The maximum specific capacity of the tin electrode in the interaction with lithium is $994 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, which corresponds to the formation of an alloy of the composition $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$. The mass of tin precipitation obtained from pyrophosphate electrolyte, and the electrolysis parameters are presented in table 1.

A typical cyclic current-voltage curve of a tin electrode obtained at a sweep speed of $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ is shown in fig. 1. There are several cathode and anode peaks on the curve. The cathode peak in the potential region of 0.68 V is associated with the formation of a solid electrolyte interface (SEI) on the tin surface [17], the formation of which prevents further decomposition of the electrolyte. A large peak at a potential of $\sim 0.3 \text{ V}$ corresponds to the formation of

Table 1
Parameters of electrolysis and mass of tin precipitation obtained from pyrophosphate electrolyte

Sample	Electrolysis duration, min	Current density, $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	Mass of precipitate, $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	Current efficiency, %
1	15	1.0	0.25	44.7
2	15	1.5	0.27	33.0
3	30	1.0	0.51	45.7
4	30	1.5	0.53	31.8
5	45	1.0	0.78	46.7
6	45	1.5	0.87	34.8

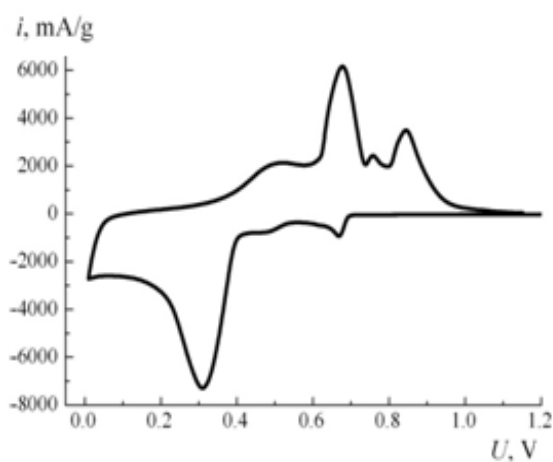


Fig. 1. Typical current-voltage curve of a tin electrode at the potential sweep rate of $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

an alloy of lithium with tin. Peaks on the anode branch of the current-voltage curve at potentials of 0.68, 0.75, and 0.84V are associated with the reverse process, which is characterized by the formation of intermetallic compounds of different phase composition [18].

The galvanostatic charge/discharge curves of Sn electrodes with a mass of $0.25\text{--}0.87 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, obtained in the first cycle, are shown in fig. 2. For efficient cycling, the range of charge/discharge voltages, in accordance with the voltammetry data, was set in the range from 0.01 to

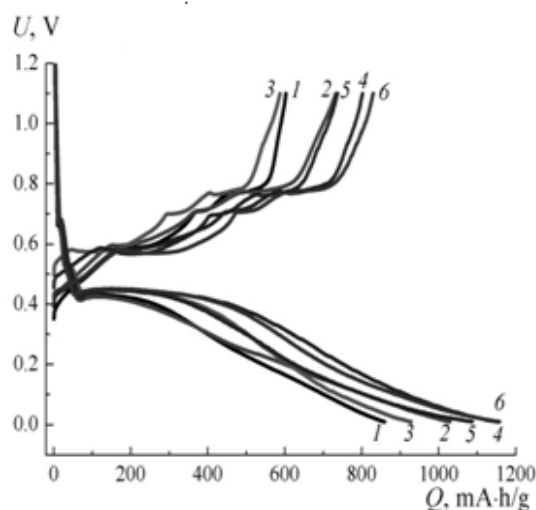


Fig. 2. Discharge/charge curves of the first cycle at the cycling current density of $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ for Sn-electrodes. The numbers on the curves correspond to the numbers of the samples in table 1 (the same is presented in fig. 4,5).

1.1 V. This allows to reduce the irreversible loss of capacity during the introduction/extraction of lithium, which occurs at a voltage above 1.5 V [19]. According to published data [20], fusion of lithium with tin proceeds with the formation of seven intermediate phases, the theoretically calculated potentials of which, depending on the phase composition, are in the range of 0.76–0.38 V. However, the real potentials corresponding to phase transitions are determined not only by thermodynamics, but also by kinetic constants, depending on the conditions for obtaining precipitation and the conditions of the cathodic process. The voltage of the site on the presented cathode curves corresponds to 0.4–0.45 V, and its length is in the range from ~ 200 to $\sim 500 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ and depends on the weight of the precipitate and electrolysis conditions. The further process of alloy formation is characterized by a gentle curve. The anode curves are more complex and have several kinks at voltages of 0.58, 0.71 and 0.78 V, which are close in magnitude to the potentials of the anode process (fig. 1).

The corresponding values of the specific

Table 2

Specific capacities and coulombic efficiency of Sn-electrodes at the first cycle

Sample	$Q_{\text{discharge}}^*$	Q_{charge}^*	Coulombic efficiency, %
	$\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$		
1	860	602	70
2	1029	733	71
3	928	588	63
4	1151	802	70
5	1087	737	68
6	1158	830	72

* $Q, \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ — specific capacity of tin films on the first cycle.

capacities of the discharge and charge, as well as the coulombic efficiency in the first cycle for the studied electrodes are presented in table 2. The obtained values of the discharge specific capacity are in the range of $860\text{--}1158 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, and their analysis indicates an increase in specific capacity with increasing mass of sediment. Corresponding charging capacities range from 602 to $830 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. The relatively low value of coulombic efficiency (63–72 %) in the first cycle of lithium incorporation and extraction is associated with side processes caused by the formation of SEI and the decomposition of electrolyte [5]. However, already from the second cycle, the coulombic efficiency increases to 90 %.

Fig. 3 shows the dependence of the specific capacity of tin precipitates obtained at electrolysis currents of 1.0 and $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ during the first lithiation on their mass. The obtained dependences in both cases are not linear, which implies a decrease in the utilization coefficient of the tin precipitate when a certain mass (thickness) is reached at different cyclic current densities.

The results of galvanostatic cycling of tin electrodes (samples 1–4) at different discharge current densities are presented in fig. 4. The minimum loss of specific capacity both within one

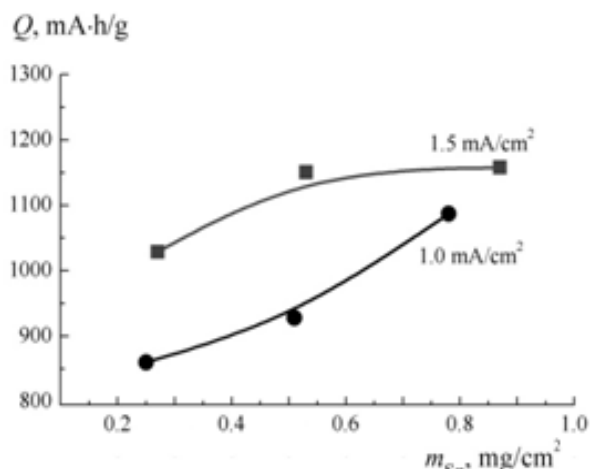


Fig. 3. Dependences of the specific discharge capacity at the first lithiation on the mass of tin precipitation.

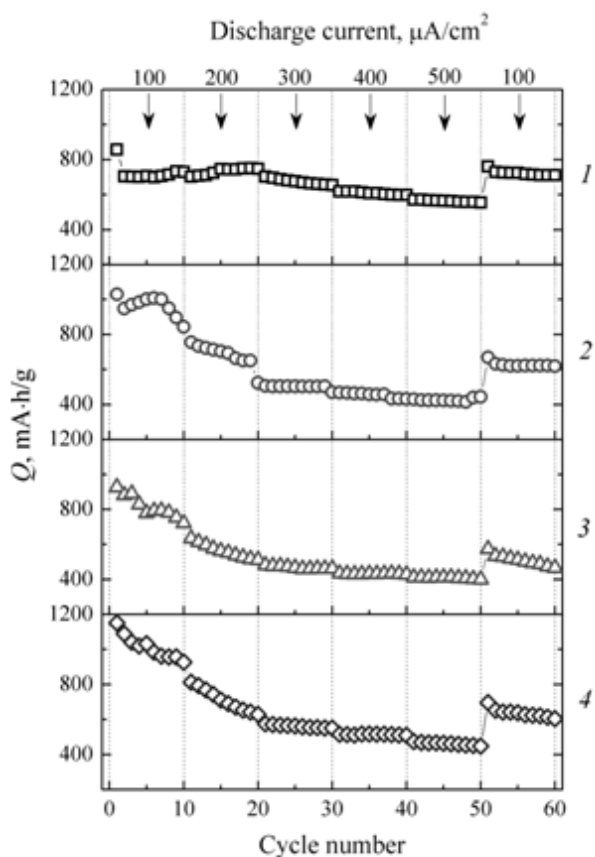


Fig. 4. Cycling performance of Sn-electrodes at different discharge currents (charge current – 100 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

discharge current and with its increase from 100 to 500 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ was obtained for sample 1, which is characterized by a minimum sediment mass of 0.25 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Sample 2 with almost the same mass of the tin film (0.27 mg/cm^2), as follows from fig. 4, is characterized by a significantly larger loss of specific capacity during prolonged cycling. This is apparently due to the different morphology, structure and properties of tin films, primarily their porosity, obtained at two different polarizing current densities. With increasing deposition current density (sample 2), the porosity of the tin film and its stability during long-term cycling decrease. For the remaining samples, an increase in the rate of decrease in specific capacity with an increase in the mass of precipitation is observed. At the same time, in all cases, at later stages of cycling, relative stabilization of the specific capacity is observed, which after the 60 cycles is in the range from 470 to 710 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. The corresponding discharge/charge curves of the final cycles are presented in fig. 5.

The profile of charge/discharge curves changes significantly in comparison with the curves of the first cycle (fig.2). The kinks observed on

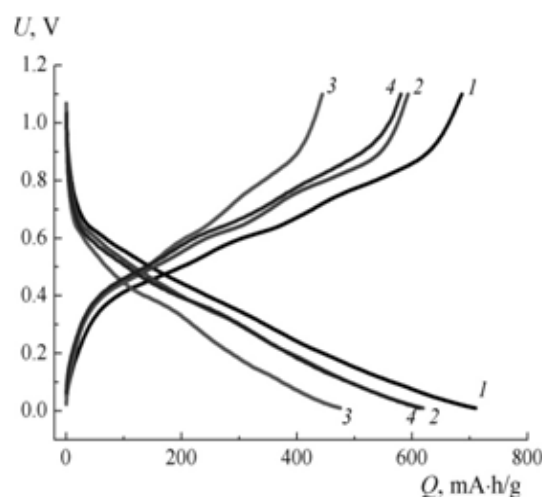
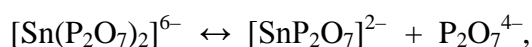


Fig. 5. Discharge/charge curves of the 60th cycle at the cycling current density of 100 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ for Sn-electrodes.

the corresponding curves of the first cycle at the end of the cycle are smoothed. These differences are associated with a change in the structure of tin deposits and the release of the electrode to a more stable cycling mode. This is confirmed by a decrease in capacity loss during cycling in later charge/discharge cycles.

Comparison of the obtained results with the data of [14] indicates that the specific capacity of tin films obtained from pyrophosphate electrolyte is significantly higher compared to the capacity of tin films obtained from citrate-trilonate ($750 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), citrate ($500 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) and tartrate ($400 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) electrolytes. Higher specific characteristics of tin precipitation during lithium incorporation and extraction may be due to the difference in the mechanism of their electrolytic production. The process of electrodeposition of tin (II) from a pyrophosphate electrolyte is limited by the previous chemical reaction of dissociation of the unprotonated complex $[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ [10]:



that allows you to control the morphology, structure and quality of the obtained tin sediments, especially their thickness and porosity.

The influence of electrolysis conditions on the effective resistance of tin electrodes is determined. For studies, we used cells with the initial (unlithiated) Sn electrodes and cells after the first cycle of lithium intercalation (lithiation) to a voltage of 0.01 V.

The impedance spectra of the original cells in the Nyquist coordinates $Z' - Z''$, where Z' and Z'' are the real and imaginary components of the impedance, respectively, are shown in fig. 6, *a*. The presented curves are characterized by two sections: the first is in the high-frequency region (from 50 kHz to 1 Hz), and the second in the frequency range from 1 to 0.08 Hz. The initial resistance value obtained by extrapolating the hodograph to the real Z' axis at a frequency of 50 kHz is responsible for the resistance of the

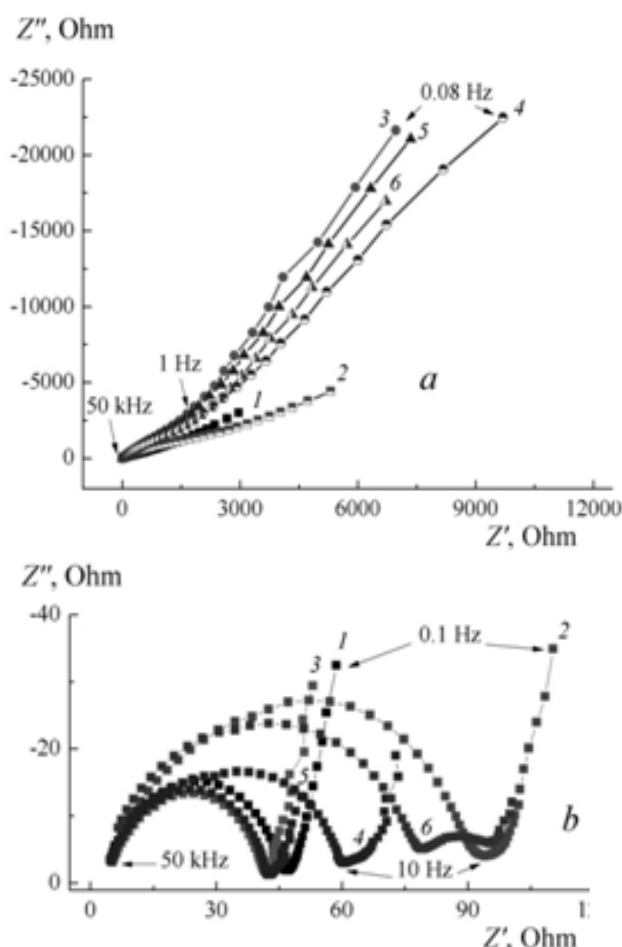


Fig. 6. Impedance spectra of the Li-Sn system in Nyquist coordinates before cycling (*a*) and after the first discharge (*b*).

electrolyte layer (R_{el}) in the interelectrode space and the separator. The value of this resistance for all the studied electrodes is quite close and is about 2 Ohm. Using the well-known equation $k = l/S \cdot R$, where k is the conductivity, l is the thickness of the electrolyte layer (corresponds to the thickness of the separator $-2.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$), S is the electrode surface (2 cm^2), and $R = R_{el}$, the conductivity of the electrolyte layer was calculated, which is $\sim 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, which is close to the conductivity of the electrolyte in the layer of the Celgard 2400 separator [21].

The dependences obtained in the high-

frequency region can be considered as a curve in the form of an incomplete arc. At low frequencies, this curve turns into a straight line with tilt angles of 48° and 41°, respectively, for precipitation with a tin mass of 0.25 and 0.27 mg cm⁻² (curves 1 and 2). This tilt angle may be due to the presence of slight diffusion limitations. An increase in the mass of tin sediment leads to an increase in tilt angles that are 69–73°, which indicates the presence of polarization phenomena associated with the accumulation or adsorption of charged particles on the surface of the electrode. This type of impedance curve is characteristic for ionistors in which the main electrochemical processes occur due to adsorption-de-

sorption of charged particles and the absence of Faraday processes [21]. It should be noted that the source electrodes have sufficiently large resistances, which reaches several thousand Ohm. This can be caused by the presence of an oxide film formed on the surface of tin sediments after their obtaining, drying and storage.

The impedance spectra of electrochemical cells after the first cycle of lithiation of Sn-electrodes are significantly different from the initial ones, both in nature and in the resistance of the active and reactive parts of the impedance curve (fig.6, b). They consist of semicircles capturing a high frequency region, turning into samples 4 and 6, the impedance curves in the low frequ-

Table 3

Resistance of the active and reactive parts of the impedance of the studied electrolytic precipitations of tin

Sample	Initial sample (OCV-2.2 V)			Sample after 1 st discharge to 0.01 V*		
	<i>f</i> , Hz	<i>Z'</i> , Ω	<i>-Z''</i> , Ω	<i>f</i> , Hz	<i>Z'</i> , Ω	<i>-Z''</i> , Ω
1	50 000	2.23	3.14	50 000	8.48	2.65
	1	1053	793	10	47.17	1.891
	0.08	2965	3000	0.1	58.6	32.42
2	50 000	4.87	4.39	50 000	9.47	9.48
	1	2068	1485	10	94	4
	0.08	5305	4419	0.1	110	34.9
3	50 000	2.3	1.55	50 000	5.21	3.1
	1	1645	2920	10	42.4	1.71
	0.08	6963	21640	0.1	50.64	24.38
4	50 000	2.32	1.91	50 000	7.5	7.72
	1	2314	3433	10	61.36	3.15
	0.08	9691	22500	0.1	73.4	15.86
5	50 000	2.29	7.7	50 000	4.94	3.56
	1	1763	2960	10	42.6	1.28
	0.08	7344	21080	0.1	48.96	10.7
6	50 000	2.31	1.88	50 000	6.65	8.24
	1	1798	2472	10	82.8	6.09
	0.08	6702	17000	0.1	100	12.04

* The values of OCV of discharged cells: 1 – 0.315 V, 2 – 0.347, 3 – 0.487, 4 – 0.441, 5 – 0.396, 6 – 0.391 V.

ency region have an additional section in the form of a small semicircle. The semicircle in the high-frequency region is characteristic for many lithium systems in which a passive film is formed on the lithium electrode, the nature and character of which depend on the composition of the electrolyte and the state of the electrodes [22, 23].

Such character of the impedance spectra, according to the authors of [24], allows to separate the stages of electrochemical processes, the first of which corresponds to the transfer of lithium cations across the electrode/electrolyte interface taking into account the formed SEI, and the second stage of the process is the diffusion of lithium incorporated into the Li_xSn alloy. The presence of a second semicircle in the impedance curves for electrodes with maximum tin deposit mass indicates the formation of an additional solid electrolyte layer on their surface. As a result, the resistance of such electrodes increases in both the high and low frequencies. The angle of inclination of the straight line at low frequencies is greater than 45° . The authors of [25], who studied the impedance spectroscopy of thin tin deposits during the incorporation and extraction of lithium, showed that an inclination angle of 45° , corresponding to the limiting stage of diffusion, is characteristic only at a voltage of 0.65 V. At more positive potentials, other processes including the accumulation of charge, which causes the deviation of the slope of the curve in the low-frequency region from 45° , limit lithium diffusion in the tin structure.

Table 3 shows the values of the resistances Z' and Z'' depending on the frequency for the studied Sn electrodes. The electrodes obtained at a current density of $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (1, 3, 5) are characterized by lower resistance of the active part of the impedance than the electrodes obtained at a current density of $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, with almost the same mass of tin precipitation. All the studied electrodes after the first lithiation cycle are characterized by an increase in resistance at a frequ-

ency of 50 kHz, which may be due to a change in the porosity and thickness of the deposit because of the introduction of lithium. This is in good agreement with the fact that with the introduction of lithium into tin and the formation of the $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ alloy its volume increases to $\sim 300\%$ [26].

CONCLUSIONS. Thin electrolytic fine sediments were obtained from pyrophosphate electrolyte under different electrolysis conditions and its duration. Electrochemical tests of the obtained tin deposits as the anode material for LIB showed that the samples under study have a high initial specific capacity ranging from 860 to $1158 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and are characterized by different stability during long-term cycling. Tin deposits with a minimum mass deposited at a current density of $1.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ demonstrate the best stability of the specific capacity during long-term cycling, including when discharged by different current densities. For the remaining samples, the loss in specific capacity increases with increasing mass of tin sediment.

The impedance spectra recorded for the initial Sn electrodes and after the first lithiation have different shapes and values of the corresponding resistances, which indicates differences in the passage of the main processes in a system with a tin electrode depending on the mass of the coating.

ACKNOWLEDGEMENTS. The authors are grateful to Dr.Sc. K.D. Pershina for assistance in the discussion of the results of impedance studies.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК ОЛОВА ПРИ ЦИКЛУВАННІ В ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРАХ

Ю.В. Шматок¹, Н.І. Глоба^{1*}, В.М. Нікітенко²,
Є.А. Бабенков², В.С. Кублановський²

¹Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, бульвар Вернадського, 38а, Київ, 03680, Україна

²Інститут загальної та неорганічної хімії

ім. В.І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна
* e-mail: gnl-n@ukr.net

Методами потенціодинамічного та гальваностатичного циклування в 1М фторетиленкарбонат-диметилкарбонатному розчині біс-(трифторметан)сульфоніміду літію (LiTFSI) в елементах дискової конструкції з габаритами 2016 досліджено електрохімічні характеристики (питома ємність, густина заряд-розрядного струму, корозійна стійкість, ефективність циклування) олов'яних покриттів як анодних матеріалів літій-іонних акумуляторів (ЛІА). Електролітичні тонкі плівки олова отримано на мідній підкладці з пірофосфатного електроліту при рН 7.2, різних режимах електролізу та його тривалості. Встановлено вплив властивостей покриттів, зокрема їх маси, на величину питомої ємності та її стабільність, у тому числі при розряді різною густиною струму. Показано, що процес інтеркаляції-деінтеркаляції літію відбувається не на поверхні електрода, а по всій товщині плівки. Досліджувані плівки олова мають високу початкову питому ємність, близьку до теоретично можливої ($994 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$), і здатні без механічного руйнування забезпечувати високу густину заряд-розрядного струму. Максимальна стабільність питомої ємності при циклуванні характерна для олов'яних електродів з мінімальними масами осадів. Кулонівська ефективність Sn-електродів на першому циклі практично не залежить від товщини плівки олова і становить 70 %, надалі підвищується до 90 %. Проаналізовано спектри імпедансу, зняті для досліджуваних електродів у початковому стані та після першого циклування (літування). Спектри імпедансу, зняті для початкових Sn-електродів і після першого літування, мають різну форму та значення відповідних опорів, що вказує на відмінності в проходженні основних процесів у системі з олов'яним електродом залежно від маси покриття.

К л ю ч о в і с л о в а: електроосадження, пірофосфатні електроліти, плівки олова, питома ємність, оборотність, літій-іонний акумулятор.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

ПЛЕНОК ОЛОВА ПРИ ЦИКЛИРОВАНИИ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Ю.В. Шматок¹, Н.И. Глоба^{1*}, В.Н. Никитенко², Е.А. Бабенков², В.С. Кублановский²

¹ Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, бульвар Вернадского, 38а, Киев, 03680, Украина

² Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

* e-mail: gnl-n@ukr.net

Электролитические тонкие осадки олова получены из пиросфатного электролита при разных режимах электролиза и его длительности. Методами потенциодинамического и гальваностатического циклирования исследованы электрохимические характеристики оловянных покрытий как анодных материалов литий-ионных аккумуляторов. Установлено влияние свойств покрытий, в частности их массы, на величину удельной емкости и ее стабильность, в том числе при разряде разными плотностями тока. Показано, что исследуемые осадки олова имеют высокую начальную удельную емкость, близкую к теоретически возможной. Максимальная стабильность удельной емкости при циклировании характерна для электродов с минимальными массами осадков. Проанализированы спектры импеданса, снятые для исследуемых электродов в исходном состоянии и после первого литирования.

К л ю ч е в ы е с л о в а: электроосаждение, пиросфатный электролит, пленки олова, удельная емкость, обратимость, литий-ионный аккумулятор.

REFERENCES

1. Schalkwijk W.A., Scrosati B. *Advanced in Lithium-ion Batteries*. (New York: Plenum publishers, 2002).
2. Pridatko K.I., Churikov A.V. Anode non-carbon lithium-accumulating composite materials. *Elektrokhimicheskaya Energetika*. 2005. **5** (1): 16. [in Russian].

3. Kamali A.R., Fray D.J. Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2011. **27**: 14.
4. Maroni F., Bruni F., Suzuki N., Aihara Tu., Croce F. Electrospun tin-carbon nanocomposites as anode material for all solid state lithium-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.* 2019. **23**: 1697.
5. Zhao H., Jiang C., He X., Ren J. Advanced structures in electrodeposited tin base anodes for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta.* 2007. **52**: 7820.
6. Hadsoun J., Pacero S., Scrosati B. Electrodeposited Ni-Sn intermetallic electrodes for advanced lithium ion batteries. *J. Power Sources.* 2006. **160**: 1336.
7. Huang L., Wei H.B., Ke F.S., Fan X.Y., Li J.T., Sun S.G. Electrodeposition and lithium storage performance of three-dimension porous reticular Sn-Ni alloy electrodes. *Electrochim. Acta.* 2009. **54**: 2693.
8. Bersirova O., Kublanovskii V. Crystalline Roughness as a Morphological Characteristic of the Surface of Electroplated Silver Coatings. *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. **82**: 1944.
9. Bersirova O., Kublanovsky V., Cesiulis H. Electrochemical Formation of Functional Silver Coatings: Nanostructural Peculiarities. *ECS Transactions.* 2013. **50**: 155.
10. Orekhova V.V., Andryushchenko F.K. Issledovanie kineticheskikh zakononostei elektrodnykh reakcii v poliligandnykh elektrolitah. *Elektrokhimiya.* 1974. **10** (3): 363. [in Russian].
11. Orekhova V.V., Andryushchenko F.K. *Polyligand electrolytes plating.* (Kharkov: Vishcha shkola, 1979). [in Russian].
12. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N. Mechanism of the electrodeposition of palladium coatings from glycinate electrolytes. *J. Electroanal. Chem.* 2013. **699**: 14.
13. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N. Electrochemical properties of palladium(II) *trans*- and *cis*-diglycinate complexes. *Electrochim. Acta.* 2011. **56**: 2110.
14. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N., Globa N.I. Effect of the nature of a ligand on electrochemical characteristic of tin films in cycling in lithium-ion batteries. *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. **88**: 407.
15. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N., Globa N.I. Electrochemical Deposition of Corrosion-Resistant Coatings from Tin-Nickel Alloys. *Mater. Sci.* 2017. **52**: 687.
16. Idota Y., Kubota T., Matsufuji A., Maekawa Y., Miyasaka T. Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material. *Science.* 1997. **276**: 1395.
17. Aifantis K.E., Hackney S.A., Dempsey J.P. Design criteria for nanostructured Li-ion batteries. *J. Power Sources.* 2007. **165**: 874.
18. Amadei I., Panero S., Scrosati B., Cocco G., Schiffini L. The Ni₃Sn₄ intermetallic as novel electrode in lithium cells. *J. Power Sources.* 2005. **143**: 227.
19. Beattie S.D., Hatchard T., Bonakdarpour A., Hewitt K.C., Dahn J.R. Anomalous, high-voltage irreversible capacity in tin electrodes for lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2003. **150**: A701.
20. Winter M., Besenhard J.O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites. *Electrochim. Acta.* 1999. **45**: 31.
21. Globa N.I., Shmatok Y.V., Milovanova O.I., Sirosh V.A., Kirillov S.A. Electrolytic Double-Layer Supercapacitors Based on Sodium-Ion Systems, with Activated-Carbon Electrodes. *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. **91**: 187.
22. Churikov A.V., Nimon E.S., Lvov A.L. Impedance of Li-Sn, Li-Cd and Li-Sn-Cd alloys in propylene carbonate solution. *Electrochim. Acta.* 1997. **42**: 179.
23. Churikov A.V., Gamayunova I.M., Shirokov A.V. Ionic processes in solid-electrolyte passivating films on lithium. *J. Solid State Electrochem.* 2000. **4**: 216.
24. Churikov A.V., Pridatko K.I., Ivanishchev A.V., Ivanishcheva I.A., Gamayunova I.M., Zapsis K.V., Sycheva V.O. Impedance spectroscopy of lithium-tin film electrodes. *Russ. J. Electrochem.* 2008. **44** (5): 550.
25. Churikov A.V., Ivanishchev A.V., Ivanishcheva

- I.A., Gamayunova I.M., Zapsis K.V., Sycheva V.O. Lithium intercalation into thin-film lithium-tin and lithium-carbon electrodes: an impedance spectroscopy study. *Elektrokhimi-cheskaya Energetica*. 2007. **7** (4): 169. [in Russian].
26. Aravindan V., Lee Y.S., Madhavi S. Research progress on negative electrodes for practical Li-ion batteries: beyond carbonaceous anodes. *Adv. Energy Mater.* 2015. **5**: 1402225.

Received 18.09.2019

В.А. Галагуз*, С.М. Мальований, Е.В. Панов

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛІВ LiFePO_4 У СЕРЕДОВИЩІ ІОННОЇ РІДИНИ З ВИКОРИСТАННЯМ НВЧ-НАГРІВУ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

* e-mail: vgalaguz@ukr.net

Запропоновано рідкофазний метод синтезу LiFePO_4 у середовищі холін хлориду та діетиленгліколю під дією мікрохвильового нагріву. З потужністю НВЧ-випромінювання 920 та 1150 Вт отримано нанокристалічний LiFePO_4 без домішок. Шляхом відпаля LiFePO_4 з глюкозою або яблучною кислотою синтезовано вуглецевий композит LiFePO_4/C . Знято раманівські спектри одержаних композитів та визначено, що вибір органічного прекурсорю не впливає на природу вуглецевого покриття ($I_D/I_G \sim 1$). Ємність катодного матеріалу на основі LiFePO_4/C становить ~ 130 мА·год/г для струму 0.1С.

К л ю ч о в і с л о в а: літій-іонні батареї, LiFePO_4/C , НВЧ-синтез, раманівська спектроскопія.

ВСТУП. Наразі електромагнітне випромінювання надвисокочастотного (НВЧ) діапазону з частотою від 2 до 20 ГГц застосовується для отримання багатьох неорганічних сполук, зокрема і літій ферум(II) фосфату [1]. Використовують при цьому два підходи — твердофазний синтез і синтез у розчині. Умовою розігріву при НВЧ-синтезі є поглинання надвисокочастотного випромінювання реакційним середовищем, де можливо декілька механізмів нагріву. У твердофазному синтезі необхідні реагенти, що мають електронну або іонну провідність. При синтезі в розчинах використовують два типи рідин: полярні розчинники та іонні рідини. В полярних середовищах розігрів відбувається по механізму дипольної поляризації, що виникає через осциляцію диполів молекул при їх взаємодії з НВЧ-випромінюванням. Коливання молекул розчинника в НВЧ-полі передається в реакційне середовище у вигляді діелектричних втрат і молекулярного тертя, що в результаті приво-

дить до виділення тепла. Іонні середовища краще підходять для перетворення мікрохвильового випромінювання в тепло, ніж полярні, через сильну взаємодію іонних рідин з полем надвисокочастотного випромінювання за рахунок іонної провідності. Однак широкомасштабна реалізація іонних рідин у мікрохвильовому синтезі ускладнюється їх чутливістю до повітря і вологості, токсичністю та високою вартістю деяких з них [2]. Тому необхідні подальші дослідження для пошуку середовищ, які зберігають переваги і не містять недоліків традиційних іонних рідин. На наш погляд, одним з таких перспективних реакційних середовищ є нове покоління іонних рідин — DES (deep eutectic solvents — глибоко евтектичні розчинники), що утворені з холін хлориду (ChCl) і діетиленгліколю (DEG).

Для ChCl –DEG характерна низка особливих властивостей, які вигідно відрізняють їх від інших іонних рідин: вони дешеві, нетоксичні, надзвичайно прості в приготуванні.

© В.А. Галагуз, С.М. Мальований, Е.В. Панов, 2019

Крім того, DES на основі ChCl та DEG легко розчиняють оксиди й солі багатьох металів, які є мало чи зовсім нерозчинні в інших розчинниках [3, 4].

З викладених вище міркувань для синтезу нанокристалів LiFePO_4 нами обрано іонну рідину складу ChCl-DEG . Ця комбінація приводить до утворення суміші з відносно високою температурою кипіння ($\sim 250^\circ\text{C}$) і низьким тиском парів, а наявність вільних іонів та полярної рідини DEG дозволяє використовувати два механізми нагріву: діелектричні втрати в полярній рідині (дипольна поляризація) та іонну провідність, яка добре підходить для створення середовища мікрохвильового синтезу.

Задачами даної роботи є вивчення взаємодії прекурсорів в іонній рідині ChCl-DEG , встановлення фазового складу, структури, морфології продукту синтезу, впливу органічного прекурсорю на природу вуглецю при синтезі композиту LiFePO_4/C , а також електрохімічне тестування катодного матеріалу на основі отриманого LiFePO_4/C .

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез LiFePO_4 проводили наступним чином. Суміш діетиленгліколю і холін хлориду поміщали в конічну колбу та за допомогою мішалки з терморегулятором перемішували протягом години при температурі 80°C зі швидкістю 300 об/хв. Після чого додавали амоній ферум(II) фосфат, ацетиленову сажу та ацетат літію, перемішували ще 30 хв та поміщали в мікрохвильову піч. Синтезували в різних режимах мікрохвильового нагріву, де варіювалась потужність НВЧ-випромінювання та час нагріву. При такому нагріві з використанням потужності печі в діапазоні 460–690 Вт (40–60 хв) у реакцію вступає лише частина вихідних реагентів. Про це свідчить наявність на дифрактограмі яскраво вираженого піку амоній ферум(II) фосфату при $2\theta \sim 10^\circ$ (рис 1, а–в), інші піки відповідають LiFePO_4 .

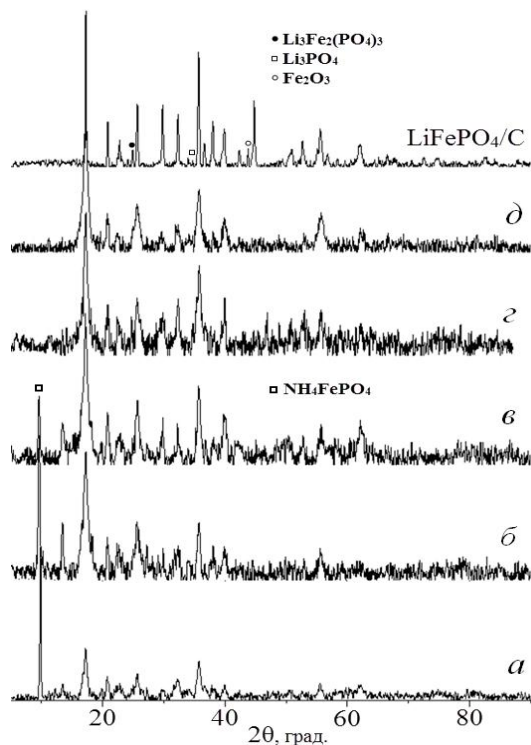


Рис. 1. Рентгенограми отриманих порошків при різних режимах мікрохвильового нагріву: потужність 460 Вт (а); 460–690 (б); 690 (в); 920 (г); 1050 Вт (д) та відпаленого композиту LiFePO_4/C .

Синтез з потужністю 920 Вт обмежувався ~ 20 , а з потужністю 1150 Вт ~ 10 хв, що до 6 разів швидше у порівнянні з термічним синтезом [5]. Така інтенсивність нагріву забезпечила достатню температуру і, як результат, — повну взаємодію вихідних реагентів і утворення LiFePO_4 . Але наявність лише найбільш характерних уширених піків літій ферум(II) фосфату свідчить про присутність аморфного продукту в отриманих осадах, що погіршує електрохімічні характеристики катода. Тому синтезовані порошки потребують термообробки для зменшення вмісту аморфної фази. Як бачимо з рентгенограми (рис. 1), композит LiFePO_4/C , отриманий шляхом відпалу порошку, синтезованого з максимальною потужністю мікрохвильової печі, відповідає стандарту JCPDSNo: 00-40-1499. Присутні незначні піки домішок, що утворилися

під час відпалу ($700\text{ }^\circ\text{C}$, 12 год). Такі рефлекси позначені на рентгенограмі, вони відповідають Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 , всі інші піки характерні для LiFePO_4 .

З SEM-зображення (рис. 2) видно, що синтезований порошок має пластинчасту морфологію — таку ж, як і для зразків, синтезованих при термічному нагріві [5]. Але у випадку використання мікрохвильового опромінення пластини мають менший розмір. Це свідчить про те, що механізм реакції синтезу LiFePO_4 не змінюється при НВЧ-синтезі, але швидкість утворення цільового продукту суттєво зростає — з 1 години при термічному нагріві до 10 хвилин при синтезі із застосуванням електромагнітного випромінювання.

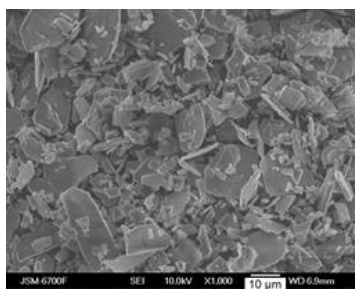


Рис. 2. SEM-зображення композиту LiFePO_4/C .

Із використанням раманівської спектроскопії вивчено природу карбонового покриття на кристали LiFePO_4 . Спектри комбінаційного розсіювання для двох зразків, що містять в якості джерела вуглецю глюкозу та яблучну кислоту, представлені на рис.3. Зразки LiFePO_4/C показують дві інтенсивні широкі смуги з піками при ~ 1340 і 1600 см^{-1} , які зазвичай спостерігаються в неупорядкованій сажі і позначаються як смуги D і G [6, 7].

Відношення максимумів інтенсивностей смуг D і G має значення 1.06 для матеріалу з глюкозою та 1.01 — для LiFePO_4/C з яблучною кислотою, що є хорошим результатом і співвідноситься з даними інших досліджень карбонового покриття LiFePO_4/C ($I_D/I_G = 0.6\text{--}3$). Задовільні показники відношення sp^2/sp^3 карбону — 2.23 та 2.21 для порошку, відпа-

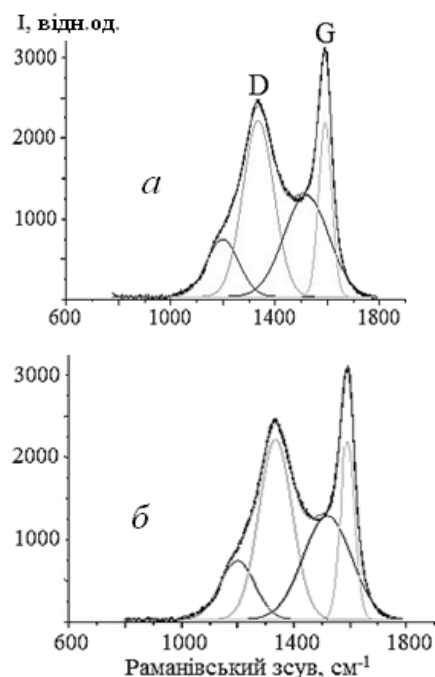


Рис. 3. Раманівські спектри LiFePO_4/C , отриманого після карбонізації яблучної кислоти (а) та глюкози (б).

леного з глюкозою та яблучною кислотою відповідно [6–9]. Знято заряд/розрядні характеристики катода на основі отриманого LiFePO_4/C (рис. 4).

На гальваностатичних кривих в області потенціалів 3.4–3.5 В присутнє плато, що характеризує процес інтеркаляції/деінтеркаляції йонів літію в матеріал катода. Ємність матеріалу $\sim 130\text{ мАгод/г}$ для струму 0.1С.

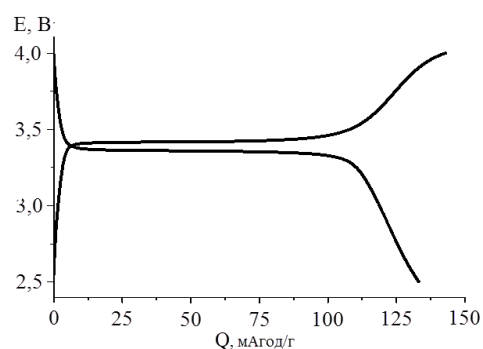


Рис. 4. Гальваностатичні криві електрода LiFePO_4/C в 1М розчині LiPF_6 у EC:DMC (1:1) при струмі 0.1 С.

ВИСНОВКИ. Синтезовано LiFePO_4 з використанням холін хлориду (ChCl) і діетиленгліколю (DEG) в якості реакційного середовища. Показано, що синтез під дією електромагнітного випромінювання дозволяє отримати LiFePO_4 за 10 хвилин, що в 6 разів швидше термічного варіанту синтезу в ChCl-DEG . Продуктом синтезу при потужності НВЧ-випромінювання 920–1150 Вт і часу нагріву 20–10 хв є нанокристалічний LiFePO_4 , проте також присутня аморфна фаза, що зумовлює потребу високотемпературного відпалу, результатом якого є незначні домішки Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 . Визначено, що незалежно від типу органічного прекурсору (яблучна кислота чи глюкоза) отримано якісне вуглецеве покриття ($I_D/I_G \sim 1$) при температурі 700 °С. Згідно заряд/розрядних характеристик ємність синтезованого катодного матеріалу становить ~ 130 мАгод/г для струму 0.1С.

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛІВ LiFePO_4 В СРЕДІ ІОННОЇ ЖИДКОСТІ С ІСПОЛЬЗОВАННЯМ СВЧ-НАГРЕВА

В.А. Галагуз*, С.М. Малёваний, Э.В. Панов

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

* e-mail: vgalaguz@ukr.net

Предложен жидкофазный метод синтеза LiFePO_4 в среде холин хлорида и диэтиленгликоля под воздействием микроволнового нагрева. С мощностью СВЧ-излучения 920 и 1150 Вт получен нанокристаллический LiFePO_4 без примесей. Путем отжига LiFePO_4 с глюкозой или яблочной кислотой синтезирован углеродный композит LiFePO_4/C . Сняты рамановские спектры полученных композитов и определено, что выбор органического прекурсора не влияет на природу углеродного покрытия ($I_D/I_G \sim 1$). Емкость катодного материала на основе LiFePO_4/C составляет ~ 130 мАч/г для тока 0.1С.

К л ю ч е в ы е с л о в а: литий-ионные батареи,

LiFePO_4/C , СВЧ-синтез, рамановская спектроскопия.

SYNTHESIS OF LiFePO_4 NANOCRYSTALS IN THE ION-LIQUID MEDIUM USING MICROWAVE HEATING

V.A. Galaguz*, S.M. Malovanyi, E.V. Panov

V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine,

* e-mail: vgalaguz@ukr.net

The liquid-phase method of synthesis of LiFePO_4 in the medium of choline chloride and diethylene glycol under the action of microwave heating is proposed. With a power of microwave radiation of 920 and 1150 W, a nanocrystalline LiFePO_4 without impurities was obtained. Obtained samples of microwave processes contain amorphous phase and require long annealing resulting in nanocrystalline LiFePO_4/C with small impurities Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 . For samples obtained in the choline chloride with diethylene glycol microwave heating characteristic is lamellar morphology – the same as for LiFePO_4 obtained by thermal heating, but in the case of using microwave irradiation plates are smaller. This indicates that the reaction mechanism of LiFePO_4 synthesis does not change in the microwave synthesis, but the reaction rate is significantly increased (up to 6 times faster than thermal synthesis). Using the Raman spectroscopy, the nature of the carbon coating on the crystal of lithium iron (II) phosphate was studied. The Raman spectra of the LiFePO_4/C composites obtained from an annealed powder with glucose and malic acid have pronounced D (~ 1340 cm^{-1}) and G (~ 1600 cm^{-1}) peaks, as well as two additional bands at ~ 1200 and ~ 1520 cm^{-1} obtained after the expansion of main peaks. The ratio of peak intensities of lines D and G (I_D/I_G) has a value of 1.06 for the material obtained after glucose carbonation and 1.01 for LiFePO_4/C annealed with malic acid. That means the choice of an organic precursor does not affect the nature of the carbon coating ($I_D/I_G \sim 1$). Capacity of cathode material based on LiFePO_4/C is ~ 130 mAh/g for a current of 0.1С.

К e y w o r d s: lithium-ion batteries, LiFePO₄/C, microwave synthesis, Raman spectroscopy.

embedded in graphene matrix // *Electrochim. Acta.* -2014. -**117**. -P. 105–112.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Satyavani T.V., Srinivas A.K., Subba Rao P.S.* Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review // *Eng. Science and Technol., Int. J.* -2016. -**19**. -P. 178–188.
2. *Grewal A.S., Kumar K., Redhu S., Bhardwaj S.* Microwave assisted synthesis: a green chemistry approach // *Int. Res. J. Pharm. Appl. Sci.* -2013. -**3**. -C. 278–285.
3. *Проценко В.С., Боброва Л.С., Бурмістров К.С., Данилов Ф.Й.* Використання теорії вакансій для інтерпретації даних щодо електропровідності іонних рідин, які містять хром(III) хлорид, холін хлорид і добавки води // *ВХХТ*. -2017. -**1**, № 110. -C. 27–35.
4. *Tome L., Bairo V., Silva W., Brett C.W.* Deep eutectic solvents for the production and application of new materials // *Appl. Materials Today*. -2018. -**10**. -P. 30–50.
5. *Galaguz V., Malovanyi S., Panov E.* Synthesis of LiFePO₄ nanocrystals and properties of cathodic material on their basis // *J. Serb. Chem. Soc.* -2018. -**3**, № 10. -C. 1123–1129.
6. *Swain P., Viji M., Mocherla P.S.V., Sudakar C.* Carbon coating on the current collector and LiFePO₄ nanoparticles influence of sp² and sp³-like disordered carbon on the electrochemical properties // *J. Power Sourc.* -2015. -**293**. -P. 613–625.
7. *Nagpurea S.C., Bhushana B., Babub S.S.* Raman and NMR studies of aged LiFePO₄ cathode // *Appl. Surface Science*. -2012. -**259**. -P. 49–54.
8. *Zhao B., Yu X., Cai R.* Solution combustion synthesis of high-rate performance carbon-coated lithium iron phosphate from inexpensive iron(III) raw material // *J. Mater. Chem.* -2012. -**22**. -P. 2900–2907.
9. *Long Y., Shu Y., Ma X., Ye M.* In-situ synthesizing superior high-rate LiFePO₄/C nanorods

REFERENCES

1. *Satyavani T. V., Srinivas A. K., Subba Rao P.S.* Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review. *Eng. Sci. Technol.* 2016. **19**: 178.
2. *Grewal A.S., Kumar K., Redhu S., Bhardwaj S.* Microwave assisted synthesis: a green chemistry approach. *Int. Res J Pharm. App Sci.* 2013. **3**: 278.
3. *Protsenko V.S., Bobrova L.S., Burmistrov K.S., Danilov F.I.* The application of hole theory for the interpretation of data on conductivity of ionic liquids containing chromium(III) chloride, choline chloride and water additives. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2017. **1**(110): 27. [in Ukrainian].
4. *Tome L., Bairo V., Silva W., Brett C.* Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. *Applied Materials Today.* 2018. **10**: 30.
5. *Galaguz V., Malovanyi S., Panov E.* Synthesis of LiFePO₄ nanocrystals and properties of cathodic material on their basis. *J. Serb. Chem. Soc.* 2018. **83**(10): 1123.
6. *Swain P., Viji M., Mocherla P.S.V., Sudakar C.* Carbon coating on the current collector and LiFePO₄ nanoparticles influence of sp² and sp³-like disordered carbon on the electrochemical properties. *J. Power Sourc.* 2015. **293**: 613.
7. *Nagpurea S.C., Bhushana B., Babub S.S.* Raman and NMR studies of aged LiFePO₄ cathode. *Appl. Surf. Sci.* 2012. **259**: 49.
8. *Zhao B., Yu X., Cai R.* Solution combustion synthesis of high-rate performance carbon-coated lithium iron phosphate from inexpensive iron (III) raw material. *J. Mater. Chem.* 2012. **22**: 2900.
9. *Long Y., Shu Y., Ma X., Ye M.* In-situ synthesizing superior high-rate LiFePO₄/C nanorods embedded in graphene matrix. *Electr. Acta.* 2014. **117**: 105.

Надійшла 07.06.2019

В.О.Смілик, С.С. Фоманюк, Г.Я.Колбасов, І.А.Русецький

ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ВАНАДАТІВ ВІСМУТУ ТА МІДІ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

*e-mail: VitaliySmilyk@i.ua

Методом електрохімічного синтезу із застосуванням інтерферометричного контролю отримані плівки BiVO_4 , $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ та Cu_3VO_4 . Показано, що вони поглинають світло у довгохвильовій ділянці сонячного спектру і мають хорошу адгезію з оптично прозорою підкладкою SnO_2 . З аналізу спектрів фотоструму визначено, що фотоелектрохімічна ефективність кристалічних плівок BiVO_4 залежить від їх товщини. Плівки BiVO_4 товщиною 80–150 нм показали вищі величини квантового виходу фотоструму порівняно з плівками 0.5–1 мкм. З допомогою РФА знайдено, що після відпалу при 500 °С плівки BiVO_4 та WO_3 кристалізуються до структури моноклінного шеселіту. Встановлено, що шар WO_3 у гетероструктурі $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ підвищує її загальну фотоелектрохімічну ефективність в ультрафіолетовій та ближній видимій областях спектру. Залежно від умов термообробки ширина забороненої зони отриманих плівок Cu_3VO_4 становить від 1.4 до 2.2 еВ, що дозволяє їх використовувати в якості фотоанодів для фотоелектрохімічного розкладання води та виділення кисню та водню.

К л ю ч о в і с л о в а: електрохімічний синтез, кристалічні плівки, квантовий вихід фотоструму, гетероструктура.

ВСТУП. Актуальною задачею для отримання ефективних фотоелектрохімічних «сонячних» комірок є розробка простих методів одержання фотоелектродів з широким діапазоном фоточутливості, стійких до фотокорозії. У даній роботі нами досліджені фотоелектрохімічні характеристики ванадатів міді та вісмуту Cu_3VO_4 і BiVO_4 , які можуть поглинати видиме світло у довгохвильовій області сонячного спектру та працювати в парі як фотоанод (BiVO_4) та фотокатод Cu_3VO_4 у фотоелектрохімічній комірниці для отримання водню та кисню [1]. Теоретична ефективність конверсії сонячної енергії у хімічну енергію водню ванадату вісмуту наближається приблизно до 9.2 % з максимумом густини

струму $7.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ [2]. Однак генерація фотоструму BiVO_4 фотоанодами зазвичай обмежена високою електронно-дірковою рекомбінацією та низькою ефективністю переносу заряду на міжфазній межі розділу, тому густина фотоструму значно нижча, ніж теоретично передбачене значення. Фотоелектрохімічні властивості BiVO_4 , такі як густина носіїв заряду або рівень енергії (потенціалу) енергетичних зон, можуть бути залежними від рівня їх легування або створення різних композитивів, і це може поліпшити ефективність фотоперетворення за рахунок зниження рекомбінації та підвищення провідності. Слід також зазначити, що Cu_3VO_4 завдяки вузькій ширині забороненої зони здатен поглинати

© В.О.Смілик, С.С. Фоманюк, Г.Я.Колбасов, І.А.Русецький, 2019

видиме світло в майже всій довгохвильовій області [3]. Але кількість літературних даних з дослідження фотоелектрохімічних властивостей Cu_3VO_4 та BiVO_4 є обмеженою [1, 3, 4], тому виникає необхідність у розробці методик синтезу fotocутливих плівок на їх основі та визначенні фотоелектрохімічних характеристик. Ванадат міді та вісмуту можна отримувати за простими і доступними методиками синтезу [3, 4], зокрема, електрохімічного синтезу [4]. Метод перспективний, оскільки дозволяє одержати напівпровідники заданого хімічного складу шляхом варіювання складом електроліту та параметрами синтезу. Крім того, застосування електрохімічного осадження є перспективним для отримання гетероструктур $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$, оскільки їх формування сприяє підвищенню швидкості фотоелектрохімічної реакції виділення кисню на фотоаноді за рахунок електрокаталітичних властивостей WO_3 [5]. В основному такі гетероструктури синтезують методом «spin-coating» [6] або електрохімічним співосадженням BiVO_4 та колоїдного розчину часток WO_3 [5].

Метою роботи є дослідження впливу структури плівок на основі ванадатів міді та вісмуту, одержаних електрохімічним синтезом, на їх оптичні та фотоелектрохімічні властивості.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Електрохімічне осадження плівок BiVO_4 та Cu_3VO_4 проводили в гальваностатичному режимі з платиновим протиелектродом. Для приготування розчинів використовували хімічні реактиви класу ч.д.а. Перед електроосадженням плівок підкладку SnO_2 на склі знежирювали протягом 5 хв у розчині 2М NaOH та промивали дистильованою водою. Плівки BiVO_4 отримували при анодному струмі 0.5 mA/cm^2 з кислого (HNO_3) електроліту (рН 4.7) на основі 10 мМ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ та 35 мМ VOSO_4 . Плівки WO_3 осаджували з перекисно-кислого розчину 0.1 моль/л Na_2WO_4 , 0.2 моль/л H_2O_2 та H_2SO_4 (рН 1.1) катодним

струмом 1.5 mA/cm^2 . Одержані плівки BiVO_4 та $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ відпалювали на повітрі 3 години при 500°C . Плівки Cu_3VO_4 отримували при катодному струмі $1-0.5 \text{ mA/cm}^2$ з електроліту на основі лимонної кислоти – 20 г/л; NaOH – 40 ; $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ – 4 ; CuSO_4 – 2 г/л. Плівки відпалювали в аргоні 3 години при 500°C . Для вимірювання їх товщини під час росту застосовували метод двопробевої інтерферометрії (рис. 1, інтерферограми осадження BiVO_4).

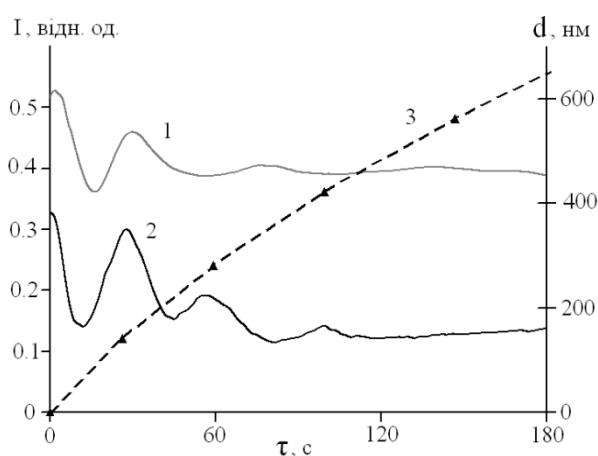


Рис. 1. Інтерферограми для двох променів ($\lambda=500$ нм) з кутами падіння 13 (1) та 60 (2) градусів процесу осадження плівки струмом 0.5 mA/cm^2 . Пунктир (3) — залежність товщини зростаючої плівки від часу осадження в розчині на основі 10 мМ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ та 35 мМ VOSO_4 .

Метод заснований на реєстрації інтерферограм двох монохроматичних світлових променів з різними кутами відбиття від поверхні плівки, що осаджується, в процесі її зростання [6, 7]. Робочий електрод, яким є плівка на струмопровідній підкладці, розташований у двохелектродній комірці і поляризується від зовнішнього джерела струму. Для монохроматичного світлового променя з довжиною хвилі λ максимуми на інтерферограмі відповідають значенням товщини d , при яких оптична різниця ходу Δ променів кратна цілому числу довжини хвилі, тобто $\Delta = m \cdot \lambda$, де

m – порядок інтерференційних максимумів ($m = 1, 2, 3\dots$). У цьому випадку значення d розраховували згідно з даними роботи [8]. Вимірювання електрохімічних та фотоелектрохімічних властивостей плівок проводили за допомогою потенціостату PGSTAT Elins (Росія). Платину використовували як протиелектрод, плівки — робочий електрод, а Ag/AgCl — електрод порівняння; властивості плівок досліджували в 0.1М розчині Na₂SO₄. Спектральні залежності фотоструму вимірювали в кварцевій комірці на установці, яка включала монохроматор МДР-2, а джерелом світла була ксенонова лампа ДКСШ-500 зі стабілізованим розрядним струмом. Оптичні спектри знімали на спектрофотометрі Perkin Elmer UV-Vis Lambda 35. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН 4. Стехіометрію плівок визначали із залученням енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії на основі скануючого електронного мікроскопа Philips cpx1 30.

Плівки ванадатів вісмуту отримували з кислих розчинів рН 4.8–5 на основі ванадил сульфату і нітрату вісмуту. Осадження плівок проводили при різних густинах струму, вимірюючи при цьому їх товщину методом однопроменевої інтерферометрії. З аналізу даних інтерферометричних досліджень було встановлено, що оптимальною густиною струму для осадження плівок є $i = (0.5–1.0)$ мА/см². Розрахунок товщин плівки, що росте, від часу показав, що, незалежно від густини струму, спостерігається нелінійна залежність росту товщини плівки в часі (рис. 1).

У розчині ванадил сульфату (рис. 2, крива 1) спостерігається полицка струму в межах потенціалів 0.8–1.7 В, в розчині ванадил сульфату з нітратом вісмуту (крива 2) у межах цих потенціалів спостерігається хвиля струму з максимумом при 1.3 В. Згідно з діаграмою Пурбе, при потенціалах 0.4–1 В та рН 4.8–5 повинні утворюватись іони H₂VO₄⁻ [11, 16] (поличка на кривій 1 рис. 2). При потенціалах 0.8–1.3 В на аноді в розчині ва-

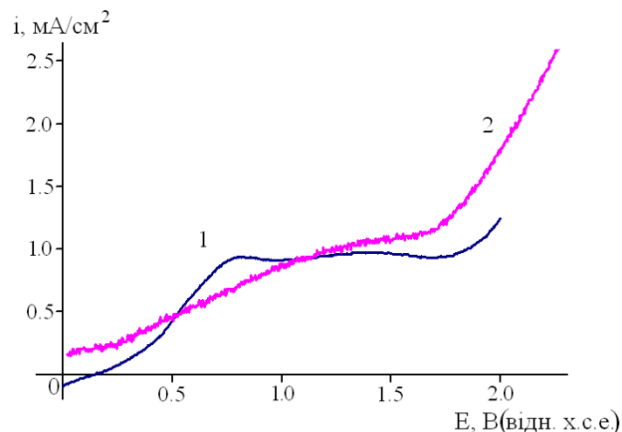


Рис. 2. Поляризаційні криві розчинів ванадил сульфату (1) та ванадил сульфату з нітратом вісмуту (2). Швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с.

надил сульфату з нітратом вісмуту ми спостерігали утворення плівки BiVO₄, що відбувається, вірогідно, в результаті реакції іонів ванадієвої кислоти H₂VO₄⁻ з вісмутил іонами BiO⁺, які існують при цих потенціалах [11, 16, 17].

Дослідження впливу товщини плівки BiVO₄ на квантовий вихід фотоструму (рис. 3) показали, що товсті плівки 0.5–1 мкм мають нижчий квантовий вихід порівняно з плівками товщиною 80–150 нм. Цей факт можна пояснити фізичними властивостями полікристалічних плівок BiVO₄, а саме низькою провідністю [12, 13]. При чому на тонких плівках, як видно зі спектрів рис. 3, більший вклад у фотострум дає видиме світло у порівнянні з плівками товщиною більше 500 нм, де ділянка максимального квантового виходу фотоструму припадає на ближнє ультрафіолетове випромінювання.

Оптимальна товщина плівки BiVO₄ лежить у межах 80–150 нм. При товщинах 0.5–1 мкм спостерігається зменшення величини квантового виходу фотоструму, оскільки частина енергії, що поглинається матеріалом, губиться, а саме, використовується на нагрів напіпровідника. При цьому має місце рекомбінація носіїв заряду, де повна енергія елек-

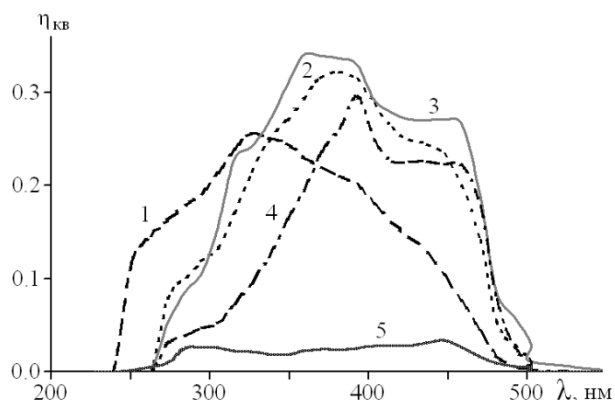


Рис. 3. Спектри квантового виходу фотоструму плівок $\text{SnO}_2/\text{BiVO}_4$ різної товщини: 1 – 40, 2 – 100, 3 – 280, 4 – 500, 5 – 1000 нм.

тронно-діркової пари ефективно розсіюється. В результаті рекомбінації енергія світла, яка була збережена при утворенні пари електрон-дірка, перетворюється у тепло і не може бути використана [15].

Завдяки аналізу рентгенограм порошків плівок BiVO_4 та $\text{BiVO}_4(\text{WO}_3)$ після термообробки при 500°C вдалось встановити, що вони складаються переважно з моноклінних BiVO_4 та WO_3 [14]. Відомо, що формування гетероструктури BiVO_4 з WO_3 , де обидві фази мають моноклінну модифікацію, сприяє підвищенню фотокаталітичної активності поверхні, поліпшує поділ зарядів і перешкоджає процесам рекомбінації, що приводить до росту фотопотенціалу і квантового виходу таких електродів [9, 10].

Дослідження спектральних характеристик показали (рис. 4), що моноклінні плівки $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ мають високі показники квантового виходу фотоструму (25–50 %) у широкій області спектру (300–500 нм), у той час як квантовий вихід фотоструму плівок BiVO_4 в області 400–500 нм становить 25 %. Отже, за рахунок вкладу триоксиду вольфраму (рис. 4) можна збільшити загальний показник квантового виходу фотоструму, що сприятиме ефективному використанню таких плівок в якості фотоанодів. Оскільки триоксид вольфраму

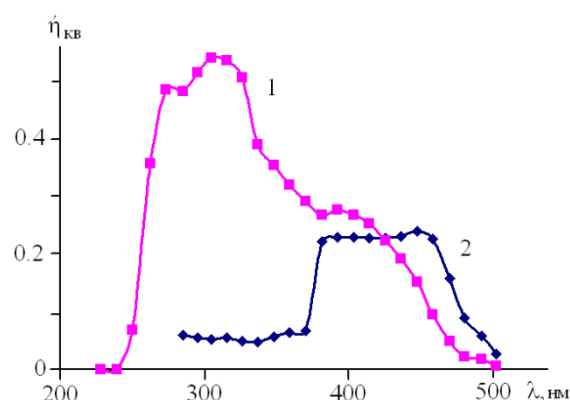


Рис. 4. Спектр квантового виходу фотоструму плівок: $\text{SnO}_2/\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ (1) та $\text{SnO}_2/\text{BiVO}_4$ (2).

має більше значення ширини забороненої зони, ніж у BiVO_4 , то вільні електрони переходять із зони провідності WO_3 у зону провідності BiVO_4 , утворюючи позитивно заряджені дірки. Це сприяє ефективному поглинанню матеріалом квантів світла і високим показникам квантового виходу фотоструму в широкій області спектру. В свою чергу, вільні носії заряду переходять з валентної зони ванадату вісмуту у валентну зону триоксиду вольфраму, тим самим обумовлюючи домішкову провідність отриманої гетероструктури [15].

Ванадат міді одержували електрохімічним методом з лимоннокислих розчинів сульфату міді та ортованадату амонію. Аналіз діаграм Пурбе для іонів міді [18] та ванадію [11] та поляризаційних кривих у розчинах 1 (лимонна кислота – 20, NaOH – 40, $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ – 4 г/л) та 2 (лимонна кислота – 20, NaOH – 40, $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ – 4, CuSO_4 – 2 г/л) дав змогу проаналізувати можливий склад катодного осаду (рис. 5). При потенціалах -0.6 – -0.8 В у лужному середовищі в розчині 1 утворюються оксидні сполуки трьохвалентного ванадію [11]. В розчині 2 при цих потенціалах (крива 2) — оксид одновалентної міді Cu_2O [18] та оксидні сполуки трьохвалентного ванадію [11]. Відпал даних продуктів в аргоні, як було встановлено з аналізу енергодисперсійного рентгенівського спектру (EDAX) (рис. 6), дає змішаний

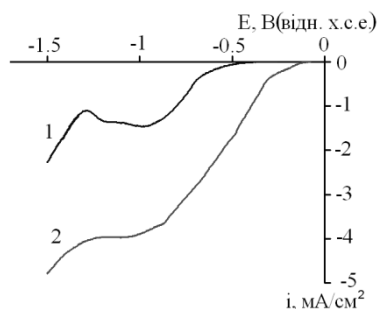


Рис. 6. Поляризаційні криві в розчинах 1(1) і 2(2).

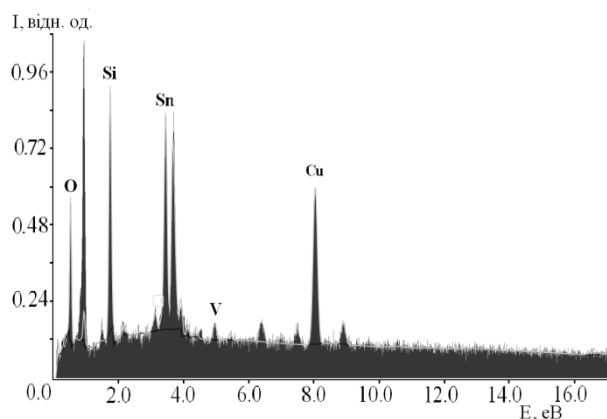


Рис. 5. EDAX-спектр елементів електрода Cu_3VO_4 .

склад плівки, що містить Cu_2O і Cu_3VO_4 .

З аналізу оптичних та фотоелектрохімічних досліджень (рис. 7, 8) встановлено, що плівки оксидів міді та ванадію фоточутливі в широкій ділянці видимого світла при катодному потенціалі -0.2 В. З оптичних досліджень знайдено, що такі плівки мають непрямі переходи забороненої зони, оскільки, як видно з рис. 7, експериментальні криві добре спрямляються в координатах $(\alpha h\nu)^{0.5} - (h\nu)$ для непрямих переходів [15].

Встановлено, що, залежно від умов термообробки, ширина забороненої зони отриманих плівок знаходиться в межах $1.4\text{--}2.2$ еВ. З рис. 8 (крива 1) видно, що термообробка в аргоні сприяє зменшенню ширини забороненої зони порівняно з термообробкою на повітрі (крива 2).

Таким чином, порівнюючи спектри кван-

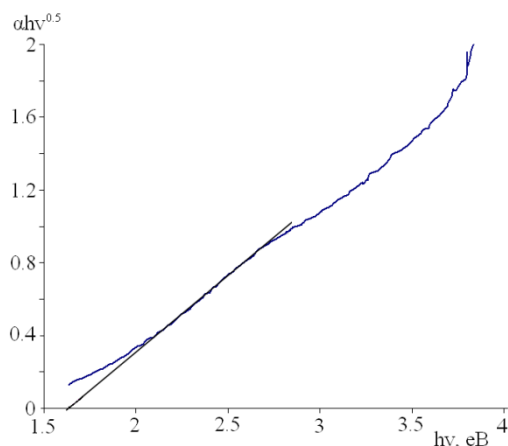


Рис. 7. Спектри оптичного поглинання плівок оксидів міді для непрямих переходів після 3 год термообробки при 500°C на повітрі.

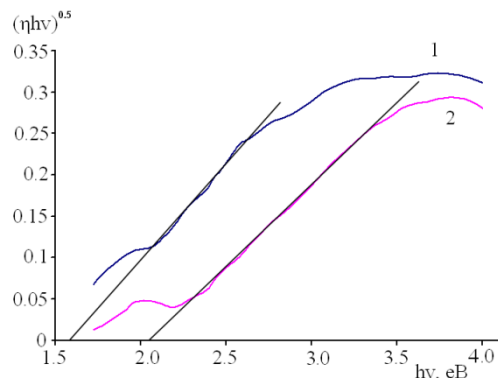


Рис. 8. Спектри квантового виходу плівок оксидів міді та ванадію, отриманих катодним електроосадженням з розчину на основі сульфату міді та ортованадату амонію після термообробки при 500°C в аргоні (1) та на повітрі (2).

тового виходу фотоструму отриманих матеріалів (рис. 3, 8), можна зробити висновок, що ванадат вісмуту має більший показник квантового виходу фотоструму, на відміну від ванадату міді. Ванадат міді, в свою чергу, поглинає видиме світло у більш довгохвильовій ділянці спектру.

ВИСНОВКИ. Методом електрохімічного синтезу отримано плівки моноклінного BiVO_4 та гетероструктури $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$. Встановлено, що формування такої гетероструктури сприяє загальному підвищенню кванто-

го виходу фотоструму в ультрафіолетовій та видимій ділянках спектру.

Методом електрохімічного синтезу з лужного електроліту отримано композитні плівки ванадату міді та оксиду міді. З оптичних та фотоелектрохімічних досліджень випливає, що отримані плівки фоточутливі в широкій ділянці видимого світла. Встановлено, що залежно від умов термообробки ширина забороненої зони плівок становить ~1.4–2.2 еВ.

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ВАНАДАТОВ ВИСМУТА И МЕДИ

В.О. Смилык*, С.С. Фоманюк, Г.Я. Колбасов, И.А. Русецкий

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
* e-mail: VitaliySmilyk@i.ua

Методом электрохимического синтеза с применением интерферометрического контроля толщины пленок при их осаждении получены пленки BiVO_4 , $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ и Cu_3VO_4 . Показано, что пленки поглощают свет в длинноволновой области солнечного спектра. Полученные материалы также имеют хорошую адгезию с оптически прозрачной подложкой SnO_2 . Из анализа спектров фототока определено, что фотоэлектрохимическая эффективность кристаллических пленок BiVO_4 зависит от их толщины. Пленки BiVO_4 толщиной 80–150 нм показали высокие величины квантового выхода фототока по сравнению с пленками толщиной 0,5–1 мкм. С помощью РФА найдено, что после отжига при 500 °С пленки BiVO_4 и WO_3 кристаллизуются в структуру моноклинного шеелита. Установлено, что слой WO_3 в гетероструктуре $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ повышает ее общую фотоэлектрохимическую эффективность в ультрафиолетовой и ближней видимой областях спектра. В зависимости от условий термообработки ширина запрещенной зоны полученных пленок Cu_3VO_4 составляет от 1.4 до 2.2 эВ, что позволяет использовать их в качестве фотоанодов фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии.

К л ю ч е в ы е с л о в а: электрохимический синтез, кристаллические пленки, квантовый выход фототока, гетероструктура.

PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF FILMS BASED ON BISMUTH AND COPPER VANADATES

V.O. Smilyk*, S.S. Fomaniyk, G.Ya. Kolbasov, I.A. Rusetskiy

V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

*e-mail: VitaliySmilyk@i.ua

BiVO_4 , $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ and Cu_3VO_4 films were obtained by the method of electrochemical synthesis using interferometric control of the film thickness during their deposition. It is shown that films absorb light in the long-wave region of the solar spectrum. The materials obtained also have good adhesion with the optically transparent substrate SnO_2 . From the analysis of the photocurrent spectra, it was determined that the photoelectrochemical efficiency of BiVO_4 crystalline films depends on the thickness of such films. BiVO_4 films with a thickness of 80–150 nm showed high values of the quantum yield of the photocurrent as compared with films with a thickness of 0.5–1 μm . From XRD, it was established that after annealing at 500 °C, the films BiVO_4 and WO_3 crystallize into the structure of monoclinic scheelite. It has been established that the WO_3 layer in the $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ heterostructure increases its overall photoelectrochemical efficiency in the ultraviolet and near visible regions of the spectrum. It was established that, depending on the heat treatment conditions, the band gap of the obtained Cu_3VO_4 films is from 1.4 to 2.2 eV, which allows them to be used as photoanods for photoelectrochemical converters of solar energy. Due to the narrow width of the bandgap, Cu_3VO_4 can absorb visible light in almost the entire long-wave region. But the literature data on photoelectrochemical properties of Cu_3VO_4 and BiVO_4 are limited, in this connection there is a need for the development of techniques for the synthesis of photosensitive films based on Cu_3VO_4 and BiVO_4 and their photoelectrochemical cha-

racteristics. In this paper we investigate the photoelectrochemical characteristics of Cu_3VO_4 and BiVO_4 which can absorb visible light in the long-wave region of the solar spectrum and work in pairs as a photoanode (BiVO_4) and a photocathode of Cu_3VO_4 in a photoelectrochemical cell for the production of hydrogen and oxygen.

Key words: electrochemical synthesis, crystalline films, quantum photocurrent yield, heterostructures.

ЛІТЕРАТУРА

1. Huang Z.-F., Pan L., Zou J.-J. Nanostructured bismuth vanadate-based materials for solar-energy-driven water oxidation: a review on recent progress // *Nanoscale*. -2014. -**6**, № 23. -P. 14044–14063.
2. Marchelek M., Diak M., Kozak M. et al. Some Unitary, Binary, and Ternary Non-TiO₂ Photocatalysts // *Intech*. -2015. -**55**. -P. 240.
3. Sahoo S., Brandon Z., Maggard P. A. Optical, electronic, and photoelectrochemical properties of the *p*-type $\text{Cu}_{3-x}\text{VO}_4$ semiconductor // *J. Mater. Chem. A*. -2016. -**18**. -P. 1.
4. Yang Y., Xu D., Wu Q., Diao P. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction // *Scientific Reports*. -2016. -**6**, № 1. -P. 10.
5. Cho S.K., Park H.S., Park C.L. et al. Metal Doping of BiVO_4 by Composite Electrodeposition with Improved Photoelectrochemical Water Oxidation // *J. Phys. Chem. C*. -2013. -**117**. -P. 23048–23056.
6. Choi J., Sudhagar P., Kim J.H. $\text{WO}_3/\text{W}:\text{BiVO}_4/\text{BiVO}_4$ graded photoabsorber electrode for enhanced photoelectrocatalytic solar light driven water oxidation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2017. -**6**. -P. 2–7.
7. Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya. Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO_3 // *Electrochim. Acta*. -2004. -**49**. -P. 2425.
8. Lerner L.S. *Physics for Scientists and Engineers*. -1996. -**2**. -P. 971.
9. Baek J.H., Kim B.J., Han G.S. et al. $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ Double-Heterojunction Photoanode with Enhanced Charge Separation and Visible-Transparency for Bias-Free Solar Water-Splitting with a Perovskite Solar Cell // *ACS Appl. Materials & Interfaces*. -2017. -**9**. -P.1479.
10. Pihosh Y., Turkevych I., Mawatari K. et al. Photocatalytic generation of hydrogen by core-shell $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ nanorods with ultimate water splitting efficiency // *Scientific Reports*. -2015. -**5**. -P. 11141.
11. Povar I., Spinu O., Zinicovscaia I. et al. Revised Pourbaix diagrams for the vanadium – water system // *J. Electrochem. Science*. – 2019. -**9**. – N. 2. –P. 78–81.
12. Ziwrtsch M., Müller S., Hempel H. et al.. Direct Time-Resolved Observation of Carrier Trapping and Polaron Conductivity in BiVO_4 // *ACS Energy Lett*. -2016. -**1**, № 5. -P. 888.
13. Butler K.T., Dringoli B.J., Zhou L. et al. Ultra-fast carrier dynamics in BiVO_4 thin film photoanode material: interplay between free carriers, trapped carriers and low-frequency lattice vibrations // *J. Materials Chem. A*. -2016. -**4**. -P. 18516.
14. Smilyk V.O., Fomanyuk S.S., Kolbasov G.Y. et al. Electrodeposition, optical and photoelectrochemical properties of BiVO_4 and $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ films // *Res. Chem. Intermed*. -2019. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03897-y>.
15. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоелектрохімія напівпровідників. -М: Наука, 1983.
16. Del E., Lino C., Carlos H et al. Vanadium: History, chemistry, interactions with α -amino acids and potential therapeutic applications // *Coord. Chem. Rev.* -2018. -**372**. -P. 117.
17. Chen H.Y., Wu L., Ren C. et al. The effect and mechanism of bismuth doped lead oxide on the performance of lead-acid batteries // *J. Power Sourc.* – 2001. -**95**. N. 1. –P. 108.
18. Грува З.И., Коц В.А., Пуасиро В.Д. Справочник химика. -Л: Химия, 1964.

REFERENCES

1. Huang Z.-F. Pan L., Zou J.-J. Nanostructured bismuth vanadate-based materials for solar-energy-driven water oxidation: a review on recent progress. *Nanoscale*. 2014. **6**(23): 14044.
2. Marchelek M., Diak M., Kozak M., Zaleska-Medynska A., Grabowska E. Some Unitary, Binary, and Ternary Non-TiO₂ Photocatalysts. *Intech*. 2015. **55**: 240.
3. Sahoo S., Brandon Z., Maggard P.A. Optical, electronic, and photoelectrochemical properties of the *p*-type Cu_{3-x}VO₄ semiconductor. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. **18**: 1.
4. Yang Y., Xu D., Wu Q., Diao P. Cu₂O/CuO B-layered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *Scientific Reports*. 2016. **6**(1): 10.
5. Cho S.K., Park H.S., Park C.L., Heung C.L., Ki M.N., Allen J.B. Metal Doping of BiVO₄ by Composite Electrodeposition with Improved Photoelectrochemical Water Oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*. 2013. **117**: 23048.
6. Choi J., Sudhagar P., Kim J.H. WO₃/W:BiVO₄/BiVO₄ graded photoabsorber electrode for enhanced photoelectrocatalytic solar light driven water oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017. **6**: 2.
7. Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya. Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO₃. *Electrochim. Acta*. 2004. **49**: 2425.
8. Lerner L.S. *Physics for Scientists and Engineers*. 1996. **2**: 971.
9. Baek J.H., Kim B.J., Han G.S., Hwang S.W., Kim D.R., Cho I.S., Jung H.S. BiVO₄/WO₃/SnO₂ Double-Heterojunction Photoanode with Enhanced Charge Separation and Visible-Transparency for Bias-Free Solar Water-Splitting with a Perovskite Solar Cell. *ACS Appl. Materials & Interfaces*. 2017. **9**: 1479.
10. Pihosh Y., Turkevych I., Mawatari K. Photocatalytic generation of hydrogen by core-shell WO₃/BiVO₄ nanorods with ultimate water splitting efficiency. *Scientific Reports*. 2015. **5**: 11141.
11. Povar I., Spinu O., Zinicovscaia I., Pintilie B., Ubaldini S. Revised Pourbaix diagrams for the vanadium–water system. *Journal Electrochemistry Science*. 2019. **9**(2): 78.
12. Ziwrtsch M., Müller S., Hempel H. Direct Time-Resolved Observation of Carrier Trapping and Polaron Conductivity in BiVO₄. *ACS Energy Letters*. 2016. **1**(5): 888.
13. Butler K.T., Dringoli B.J., Zhou L., Rao P.M., Walshe A., Titova L.V. Ultrafast carrier dynamics in BiVO₄ thin film photoanode material: interplay between free carriers, trapped carriers and low-frequency lattice vibrations // *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. **4**: 18516.
14. Smilyk V.O., Fomanyuk, S.S., Kolbasov G.Y. Electrodeposition, optical and photoelectrochemical properties of BiVO₄ and BiVO₄/WO₃ films. *Res. Chem. Intermed.* 2019. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03897-y>.
15. Gurevich Yu.Y., Pleskov Yu.V. Photoelectrochemistry of semiconductors. (Moscow: Science, 1983).
16. Del E., Lino C., Carlos H. Vanadium: History, chemistry, interactions with α -amino acids and potential therapeutic applications. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018. **372**: 117.
17. Chen H.Y., Wu L., Ren C., Luo Q.Z. The effect and mechanism of bismuth doped lead oxide on the performance of lead-acid batteries. *Journal of Power Sources*. 2001. **95**(1): 108.
18. Griva Z.I., Kots V.A., Piasiro V.D. *Reference Chemist*. (Leningrad: Chemistry, 1964).

Надійшла 03.07.2019

О.В. Сачук

СИНТЕЗ $\text{CeO}_2\text{-MoO}_3$ КАТАЛІЗАТОРІВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСНЕННЯ ЕТАНОЛУ НЕТРАДИЦІЙНИМИ МЕТОДАМИ *

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна
* e-mail: Slena951@ukr.net*

Досліджено вплив механохімічної (МХО) та ультразвукової (УЗО) обробки на фізико-хімічні властивості композиції $\text{CeO}_2\text{-MoO}_3 = 1:1$. Встановлено збільшення питомої поверхні, зменшення розмірів кристалітів і формування наноструктур типу ядро–оболонка внаслідок МХ- і УЗ-обробки. Каталітичні властивості одержаних зразків досліджено в реакції селективного окиснення етанолу. Показано, що механо- та сонохімічна обробки суміші оксидів дозволяють одержати високу селективність за оцтовим альдегідом (97 %) при 215 °С і продуктивності за цим продуктом 1.8 моль/кг_{кат}·год.

К л ю ч о в і с л о в а: церій-молібденова система, наноккомпозит, сонохімія, механохімічна обробка, каталізатор, етанол, оцтовий альдегід.

ВСТУП. Етанол є одним із видів відновлювальної сировини, останнім часом він розглядається як джерело для одержання різних цінних хімічних сполук. Важливим напрямком використання етанолу є виробництво оцтового альдегіду — сировини для синтезу бутанолу та оцтової кислоти. Відомо, що основним промисловим методом виробництва ацетальдегіду (з 98 %-м виходом) є окиснення етилену в присутності каталізаторів — водних розчинів хлоридів паладію PdCl_2 і міді CuCl_2 (процес Вакера) [1, 2]. Однак даний процес характеризується рядом недоліків, а саме, утворенням токсичних побічних продуктів (метилхлорид, етилхлорид і хлор-ацетальдегід), які необхідно утилізувати або піддавати спеціальній обробці для запобігання забруднення навколишнього середовища, наявністю хло-

ридів металів і використанням паладію як компонента каталізатора. У зв'язку з цим одержання оцтового альдегіду на основі каталітичного окиснення етанолу (однієї з сучасних «зелених» технологій) привертає увагу дослідників, але при цьому виникає проблема з розробкою ефективних каталізаторів. Аналіз літературних даних показує, що, не дивлячись на вивченість властивостей оксидів церію і молібдену [3, 4] і їх застосування в різних композиціях (оксид церію в більшості випадків — носій або промотуюча домішка) як каталізаторів реакцій окиснення, прикладів використання даних оксидів в якості компонентів каталізаторів окиснення етанолу — обмежена кількість [5–7]. При цьому властивості композиції-каталізатора, що одночасно містить ці два оксиди, практично не досліджені.

* Роботу виконано за фінансової підтримки програми НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» (проект № 13-19).

Традиційні синтези складних оксидних композицій (каталізаторів) базуються на застосуванні в якості вихідних реагентів солей (найчастіше нітридів або хлоридів) металів, у деяких випадках, з введенням сурфактанта або органічного розчинника, що одразу порушує принцип «зеленої хімії», (етанол — вихідна сировина) і веде до забруднення навколишнього середовища. У цьому плані перспективними є альтернативні методи синтезу каталізаторів з використанням в якості сировини промислових оксидів металів, реакції відбуваються без розчинника або з його малою кількістю. До таких методів належать механохімічний і ультразвуковий синтези, які вже показали гарні результати при синтезі різних каталізаторів [8–11].

У відповідності з цим у даній роботі розглянута можливість використання механо- і сонохімії для синтезу складних оксидних композицій з оксидів церію і молібдену ($\text{CeO}_2/\text{MoO}_3 = 1:1$), вивчені фізико-хімічні властивості одержаних матеріалів і досліджена їх каталітична активність у процесі окиснення етанолу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Вихідну суміш оксидної церій-молібденової композиції стехіометричного складу $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3 = 1:1$ готували шляхом змішування оксидів церію та молібдену (ч.). Механохімічну обробку (МХО) зразка проводили в планетарному кульовому млині Pullverisette-6 (Fritsch) при 550 об/хв з використанням ємності (200 мл) і куль ($d = 5$ мм) із ZrO_2 при співвідношенні маси куль до маси зразка 10:1 у середовищі повітря з використанням реверса через кожні 30 хв обробки. Тривалість активації складала 2, 4 і 8 годин.

Ультразвуковий синтез зразка здійснювали у водному середовищі протягом 1 год в диспергаторі УЗДН-2Т, який працює в режимі акустичної кавітації з частотою 22–40 кГц. Температуру реакційного середовища підтримували на рівні 80 °С за допомогою циркуля-

ції холодної води навколо реактора. Одержана суспензія висушена на повітрі при 120 °С.

Структурні та морфологічні властивості одержаних зразків визначали за допомогою комплексу фізико-хімічних методів. Дослідження фазового складу і структурних характеристик $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3=1:1$ композиції після активації проводили на приладі D8 ADVANCE (Bruker) у діапазоні $2\Theta = 10\text{--}80^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Розмір кристалітів (L) для найбільш інтенсивних рефлексів був розрахований за формулою Дебая–Шеррера:

$$L = K\lambda/\beta\cos\Theta. \quad (1)$$

Морфологія поверхні досліджена методом скануючої електронної мікроскопії на приладі JSM-6490 (фірми JEOL, Японія) у комплексі з енергодисперсійним спектрометром (Haruta, Японія). Методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) була вивчена структура зразків (прискорююча напруга 80 кВ) на приладі JEM 1230 (Jeol), після їх попереднього ультразвукового диспергування у водно-спиртовому розчині. Питому поверхню ($S_{\text{БЕТ}}$) Се–Мо–О композитів визначали з ізотерм адсорбції-десорбції азоту, одержаних на приладі NOVA-220e Gas Sorption Analyzer (Quantachrome). Властивості синтезованих зразків досліджували методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням (ІЧ-ФП) на приладі Spectrum-One (Perkin–Elmer) при масовому співвідношенні зразок– $\text{KBr} = 1:20$. Спектри ЕПР знімали на імпульсному спектрометрі електронного парамагнітного резонансу BRUKER ELEXSYS E580 FT/C при кімнатній температурі: робоча частота — 9.87 ГГц, частота модуляції — 100 кГц, інтенсивність модуляції — 1 Гс, резонатор — shq 10820. Синтезовані каталізатори в окисненні етанолу досліджували на установці проточного типу з використанням сталюого мікрореактора (діаметр 5 мм) у температурному інтервалі 25–300 °С. Загрузка зразка складала 0.5 мл (фракція 0.25–0.5 мм). Для визначення швидкості реакції

час контакту вимірювали в межах 0.2–2.0 с. Реакційна суміш містила 1 % етанолу в повітрі. Вихідні речовини і продукти реакції аналізували в режимі онлайн на газових хроматографах з полум'яно-іонізаційним детектором і детектором по теплопровідності. Конверсія етанолу і селективність за ацетальдегідом були розраховані відповідно формулам:

$$X_{\text{EtOH}} = \frac{(C_{\text{EtOH}}(\text{in}) - C_{\text{EtOH}}(\text{out}))}{C_{\text{EtOH}}(\text{in})} 100; \quad (2)$$

$$S_{\text{Ac}} = \frac{C_{\text{Ac}}}{(C_{\text{EtOH}}(\text{in}) - C_{\text{EtOH}}(\text{out}))} 100, \quad (3)$$

де X_{EtOH} — конверсія етанолу, %; S_{Ac} — селективність за ацетальдегідом, %; $C_{\text{EtOH}}(\text{in})$ — вихідна молярна концентрація етанолу; $C_{\text{EtOH}}(\text{out})$ і C_{Ac} — молярна концентрація етанолу та ацетальдегіду після реакції відповідно.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. На рис. 1 представлені дифрактограми, на основі яких визначені структурно-розмірні характеристики композиції $\text{CeO}_2\text{-MoO}_3 = 1:1$ до і після механохімічної і ультразвукової активації. Згідно з даними РФА оксиди церію і молібдену у вихідному зразку присутні у вигляді кристалітів кубічної і орторомбічної (α -) модифікації відповідно. Максимальну інтенсивність має рефлекс оксиду молібдену від площини [020]. Обробка композиції веде до деяких змін у рентгенограмах зразків (рис. 1, б–д).

У першу чергу варто відмітити деякі зміни інтенсивності рефлексів вихідних оксидів і їх розширення, що обумовлено зменшенням розмірів кристалітів (результати розрахунків розміру наведені в табл. 1).

Представлені на рис. 1, б–г дані показують, що для всіх зразків після механохімічної активації, незалежно від часу обробки, максимальну інтенсивність має рефлекс при $2\theta = 28.5^\circ$ (кристалографічна площина [111] фази CeO_2). На дифрактограмі зразка після 2 год

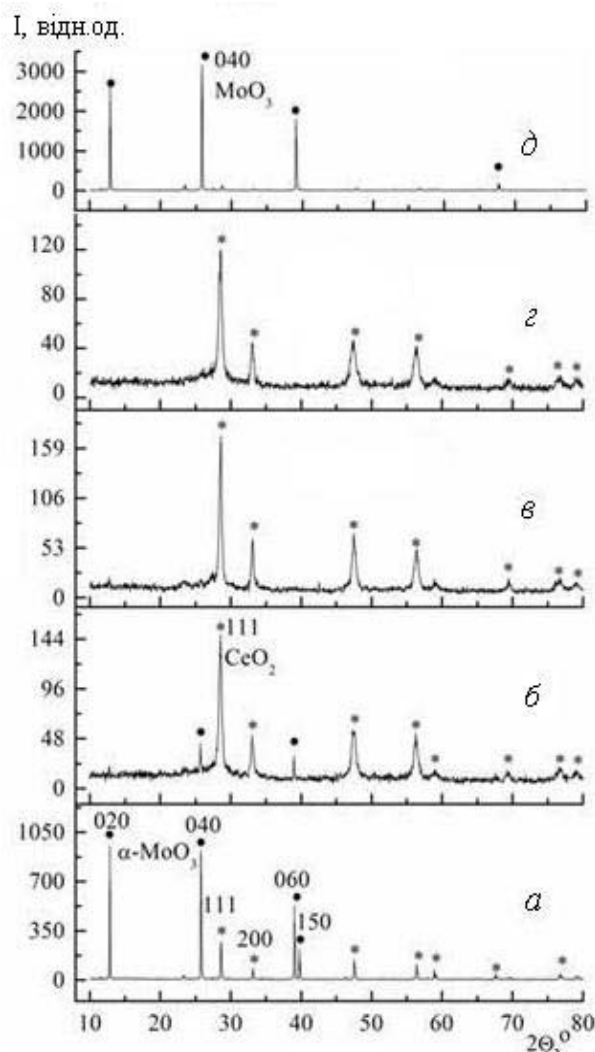


Рис. 1. Дифрактограми $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3=1:1$ композиції: вихідна (а), після МХО протягом 2 (б), 4 (в), 8 годин (г) і УЗО (д).

МХО спостерігається зникнення піків при 2θ 12.9 і 39.8° , які відповідають площинам [020] і [150] фази MoO_3 , що свідчить про часткову аморфізацію цієї фази. Також варто відмітити зміну співвідношення інтенсивностей рефлексів площин [040] і [060] у MoO_3 , яке становить $I_{[040]}/I_{[060]} = 1:1$, в той час як для вихідного зразка $I_{[040]}/I_{[060]} = 1:2$. Можна зробити припущення, що такі зміни викликані анізотропним руйнуванням кристалів $\alpha\text{-MoO}_3$ у результаті механохімічної активації. При збі-

Т а б л и ц я 1
Результати РФА і БЕТ композиції
CeO₂-MoO₃ = 1:1

Зразок	L*, нм		S _{БЕТ} , м ² /г
	CeO ₂	MoO ₃	
Вихідний	53	95	1.7
2 год МХО	21	7	4.7
4 год МХО	18	–	2.7
8 год МХО	15	–	3.0
УЗО	–	70	5.5

* L — розмір кристалітів, розрахований за формулою Шеррера для найінтенсивніших рефлексів.

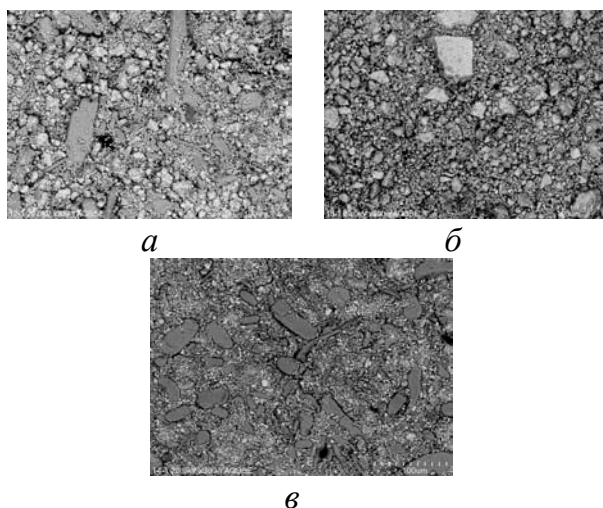


Рис. 2. Мікрофотографії поверхні композиції CeO₂/MoO₃ = 1:1 вихідного зразка (а), після 4 годин МХО (б) і УЗО (в).

льшенні часу обробки композиції (4 і 8 год) спостерігається повне зникнення рефлексів оксиду молібдену, що вказує на подальше руйнування кристалів MoO₃, у результаті чого дана фаза знаходиться у зразку в аморфному або високодисперсному стані. При цьому відносна інтенсивність рефлексів оксиду змінюється слабо, при загальному зменшенні їх абсолютної інтенсивності і розширенні. Таким чином, одержані результати свідчать про те, що МХО веде до аморфізації оксиду мо-

лібдену та ізотропного руйнування кристалів оксиду церію.

Дифракційна картина сономодифікованого зразка (рис. 1, д) значно відрізняється від зразків після МХО. На рентгенограмі присутні лише рефлекси, характерні для α-MoO₃ з максимальною інтенсивністю рефлексу від площини [040]. Зміна відносної інтенсивності рефлексів оксиду молібдену, порівняно з вихідною сумішшю, свідчить, що в даному випадку також спостерігається анізотропна деформація оксиду. Відсутність рефлексів CeO₂ може означати, що в процесі УЗО відбувається хаотичне руйнування кристалів, а також його повна або часткова аморфізація.

Згідно з даними СЕМ, морфологія поверхні зразків після активації за зовнішнім виглядом слабо відрізняється від морфології вихідного зразка (рис. 2), в них присутні досить великі і дрібні частинки, але форма їх дещо відрізняється. Результати точкового аналізу поверхні методом ЕДС показують, що у випадку вихідного зразка великі кристали (А) видовженої форми належать оксиду молібдену, в той час як дрібнодисперсні частинки невизначеної форми (В) є оксидом церію (табл. 2). При цьому аналіз всієї поверхні зразка демонструє досить рівномірний розподіл цих оксидів. Після обробки розмір частинок оксидів церію і молібдену стає меншим, а їх форма змінюється. Варто звернути увагу на результати, одержані методом ЕДС (табл. 2). У випадку зразка після МХО (рис. 2, б) спостерігається практично однакове співвідношення елементів у всіх точках поверхні, в тому числі досить великі кристали, що може свідчити про їх рівномірний розподіл по зразку (табл. 2). У той же час, у зразку після УЗО великі кристали, хоч і змінюють свою форму на неправильну сферичну (рис. 2, в), належать оксиду молібдену (табл. 2), а дрібнодисперсні частинки на поверхні відповідають оксиду церію.

Т а б л и ц я 2

Точковий аналіз поверхні композиції $CeO_2/MoO_3=1:1$ методом ЕДС (в % ат.)

Елемент	Вихідний зразок			Після 4 год МХО						УЗО		
	А	В	FS*	А	В	С	Д	Е	С	А	В	FS*
Mo	96.53	0	50.2	51.27	51.80	52.16	50.11	46.53	50.5	100	4.03	51.06
Ce	3.47	100	49.8	48.73	48.20	47.84	49.89	53.47	49.5	–	95.97	48.94

* FS — загальна поверхня.

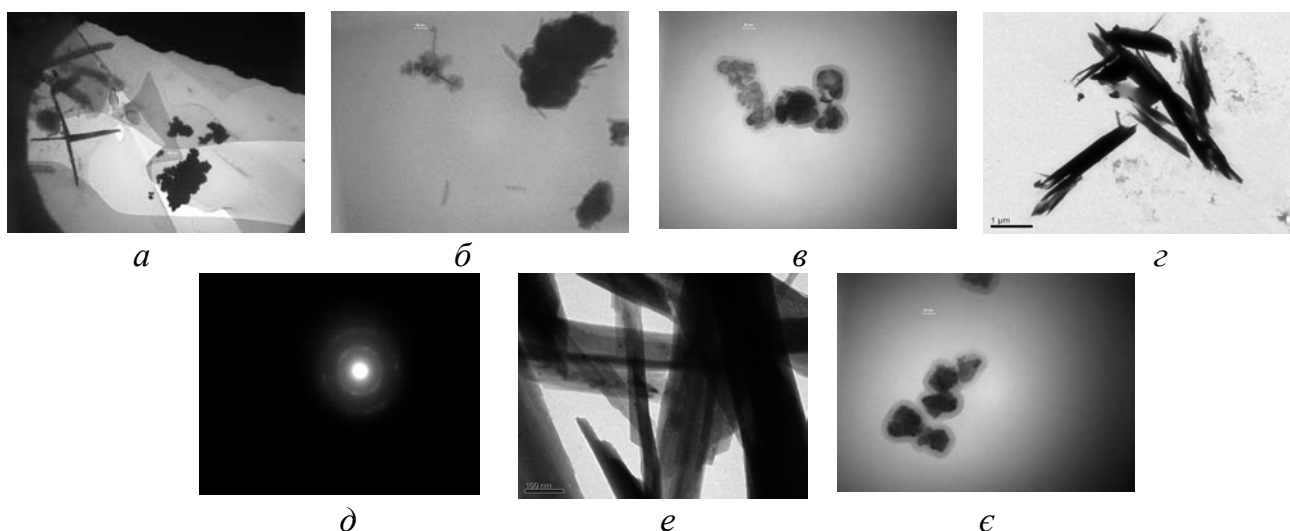


Рис. 3. Мікрофотографії TEM зразка MoO_3 . після 4 годин обробки (а), композиції $CeO_2/MoO_3 = 1:1$ після МХО протягом 2 (б), 4 (в), 8 годин (г), електроннографічне дослідження (д) і УЗО (е, ф).

Більш детальна інформація про процеси, які відбуваються при модифікуванні композиції $CO_2/MoO_3 = 1:1$, була одержана за допомогою TEM (рис. 3).

Отримані результати показують, що МХО протягом 2 год (рис. 3, б) веде до формування декількох типів частинок: по-перше, досить великих (темного кольору) з розмірами 100–150 нм, які складаються з більш дрібних кристалів, по-друге, круглих прозорих з розмірами 5–25 нм і тонких голкоподібних (товщина 2–3 нм, довжина 50–70 нм), які можуть на лежати гідратованому оксиду молібдену $MoO_3 \cdot 0.5H_2O$, утворення якого спостерігаєть-

ся при обробці MoO_3 (рис. 3, а). Співставлення з даними РФА і СЕМ + ЕДС дозволяє віднести прозорі частинки до аморфного оксиду молібдену, а темні утворення — до агрегатів частинок кристалічного оксиду церію. Збільшення тривалості активації до 4 годин (рис. 3, в) веде до зникнення голкоподібних частинок ($MoO_3 \cdot 0.5H_2O$), залишаються лише округлі прозорі частинки (аморфний MoO_3) і утворюються нові частинки зі структурою ядро–оболонка. При цьому ядро має розміри 20–50 нм, а прозора оболонка, якою воно вкрите — товщину близько 10 нм. Збільшення тривалості обробки зразка (8 годин) веде до

того, що в ньому фіксуються лише частинки зі структурою ядро–оболонка (рис. 3, з). Видно, що ядро — це частинки з розмірами 10–15 нм, а товщина оболонки збільшується до 20–25 нм. Останнє може бути пов’язано зі зникненням округлих прозорих частинок, що і веде до відповідного збільшення товщини оболонки. Результати РФА свідчать, що у зразку після МХО присутня тільки одна кристалічна фаза — оксид церію, що підтверджують дані електронографічних досліджень (рис. 3, д). Отже, можна запропонувати механізм формування композитів типу ядро–оболонка. Так, при МХО відбувається хаотичне руйнування частинок оксиду церію та анізотропне руйнування кристалів оксиду молібдену, яке спочатку супроводжується частковою їх гідратацією, а при збільшенні тривалості обробки — нанесенням цього оксиду на нанорозмірні частинки CeO_2 .

Дещо інші зміни в структурі вихідної суміші були відмічені вище, при її сонохімічній обробці: анізотропна деформація оксиду молібдену і аморфізація оксиду церію. Дані TEM практично підтверджують ці зміни — спостерігаються довгасті кристали оксиду молібдену (рис. 3, е), однак при збільшенні видно, що на їх поверхні знаходяться округлі наночастинки (рис. 3, е), які також присутні і окремо (рис. 3, е). Останні можуть належати рентгеноаморфному оксиду церію.

Таким чином, з наведених вище даних видно, що руйнування вихідних оксидів, яке відбувається внаслідок активації, може супроводжуватись утворенням дефектів в їх структурі, що відмічено в роботі [12]. Цей факт підтверджують дані ЕПР, представлені на рис. 4. Так, на ЕПР-спектрі вихідного зразка (рис. 4, а) спостерігається сигнал $g_x = 1.926$, $g_y = 1.946$ і $g_z = 1.977$, який, згідно з літературними даними, належить тетра- і гексакоординованим іонам Mo^{5+} в аксіально деформованому $[\text{MoO}_6]$ октаедрі відповідно. Сигнали з параметрами g 1.971, 1.977 і 1.979 від-

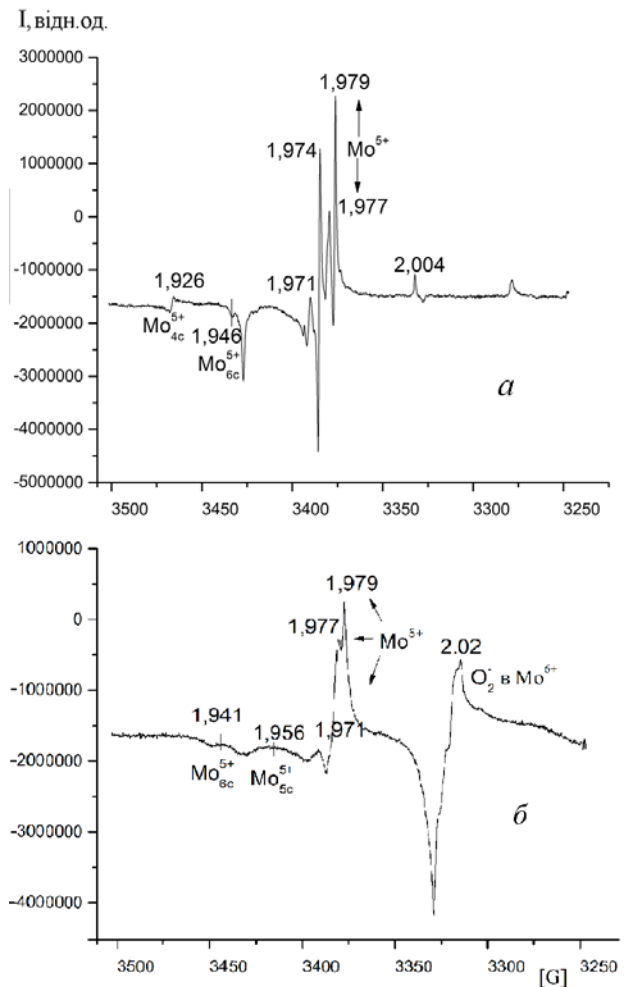


Рис. 4. ЕПР-спектри вихідного зразка $\text{Ce}/\text{Mo}=1:1$ (а) та після 2 годин МХО (б).

несені до іона Mo^{5+} з ромбічним викривленням, при цьому наявність першого може бути пов’язана зі структурними дефектами масивного MoO_3 . Принципово це не відрізняється від літературних даних по ЕПР-спектрам для вихідного оксиду [13].

Встановлено, що після МХО протягом 2 год (рис. 4, б) на спектрах фіксується сигнал з параметрами $g_{\perp} 1.941$ і 1.956 , які відповідають гексакоординованому іону Mo^{5+} в кристалі MoO_3 і переходу іона Mo^{5+} з тетра- в пентагональну координацію, відповідно, що може свідчити про послаблення $\text{Mo}-\text{O}$ зв’язку в октаедрі. Широкий сигнал $g = 2.02$, що

спостерігається на спектрі механоактивованого зразка, може бути віднесений до іон-радикалу O_2^- , локалізованому в координаційній сфері катіонів Mo^{6+} . Встановлено, що збільшення тривалості обробки сприяє зростанню інтенсивності цього сигналу. Імовірно, це пов'язано з тим, що парамагнітні молібден-окисногенні кластери починають сильно взаємодіяти один з одним і, можливо, утворюють одновимірні структури. Ці дані узгоджуються з результатами РФА про анізотропне руйнування кристалу MoO_3 . Спектри ЕПР Ce^{3+} ($g = 1.960$) не були зареєстровані для зразків після МХО і УЗО. Імовірним поясненням цього факту може бути те, що термообробка соноактивованого зразка при його висушуванні та локальні розігриви при МХО ведуть до того, що іони Ce^{3+} як дефекти кристалу CeO_2 є близько розташованими парами. Внаслідок спин-спінової взаємодії основним станом є немагнітний синглет або ж спостереженню резонансу перешкоджає висока швидкість спин-решіткової релаксації. Високою швидкістю релаксації іонів церію (і їх пар) можна пояснити і слабкий вплив на них іонів Mo^{5+} .

Дані по каталітичним властивостям оксидної суміші $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3 = 1:1$ в реакції селективного окиснення етанолу представлені на рис. 5 і узагальнені в табл. 3.

Основним напрямком реакції окиснення спирту на даних зразках є окиснювальне дегідрування етанолу до оцтового альдегіду. Також показано, що реакція протікає з утворенням етилену, CO і CO_2 як побічних продуктів. У процесі перетворення етанолу на вихідному зразку (температура початку реакції 185°C) максимальна селективність альдегіду може досягати 96 % при температурі 270°C , а максимальна конверсія — при 300°C з виходом оцтового альдегіду 61 %. Показано, що МХО оксидної суміші протягом 2 год (рис. 5, б) веде до значного зниження температури реакції (початок реакції

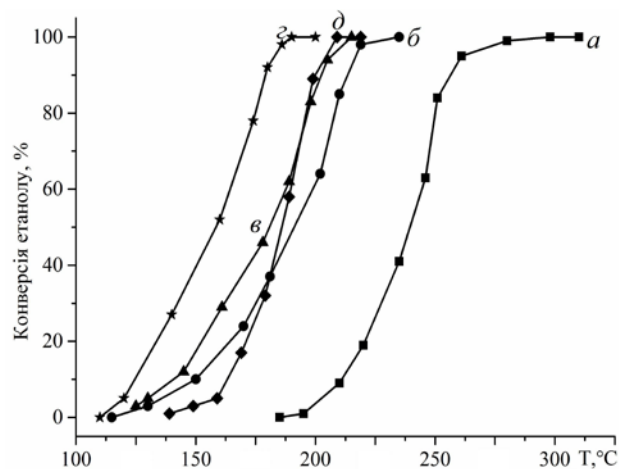


Рис. 5. Залежність конверсії $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ від температури для $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3 = 1:1$ каталізаторів: вихідного (а), після МХО протягом 2 (б), 4 (в), 8 год (г) і УЗО (д).

Т а б л и ц я 3

Каталітичні властивості композиції $\text{CeO}_2\text{-MoO}_3 = 1:1$ після МХО і УЗО

Зразок	$T_{\text{реакції}}, ^\circ\text{C}$		Селективність при $X^* = 100\%$	
	$X_{50\%}$	$X_{100\%}$	CH_3CHO	C_2H_4
Вихідний	240	300	61	6
2 год МХО	186	230	92	5
4 год МХО	180	215	97	3
8 год МХО	158	200	96	2
УЗО	172	220	93	—

* X – конверсія етанолу.

110°C) і максимальний вихід оцтового альдегіду становить 92 % при температурі 230°C . Подальше збільшення тривалості обробки до 4 і 8 год (рис. 5, в, г) збільшує активність зразків і максимальний вихід ацетальдегіду становить 97 і 96 % при 215 і 200°C відповідно. Даний факт можна було б пояснити зменшенням розміру частинок у результаті обробки, збільшенням їх питомої поверхні (табл. 1) і формуванням структурних дефектів як каталітично активних центрів.

Але зменшення питомої поверхні зразків після 4 і 8 годин МХО не веде до зниження активності каталізаторів, а, навпаки, сприяє її зростанню. Це дозволяє зробити припущення, що збільшення ефективності зразків в окисненні спирту пов'язане з утворенням частинок зі структурою ядро-оболонка, на поверхні яких знаходиться аморфний оксид молібдену з іонами Mo^{5+} в тетраедричній координації, здатних координувати кисень у формі O_2^- , який і бере участь в активації реагенту.

Аналогічне збільшення активності спостерігається для зразка, одержаного в результаті ультразвукової активації оксидної суміші. На даному каталізаторі повне перетворення етанолу досягається при $220\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5, д), причому вихід оцтового альдегіду становить 93 %, в той час як на вихідному зразку при цій же температурі спостерігається лише 4 % виходу продукту. Можна припустити, що в даному випадку збільшення активності і селективності пов'язане з формуванням нанорозмірних, орієнтованих по площині [040] кристалів оксиду молібдену.

На користь цих припущень про природу активних фаз в окисненні етанолу свідчать і визначені нами значення питомої швидкості окиснення (при $185\text{ }^\circ\text{C}$). Як видно з рис. 6, спостерігається значний ріст (більше, ніж на порядок) цієї величини для зразків, одержаних після МХО (від 0.07 моль/год м^2 у вихідній суміші до $(1.2\text{--}1.7)\cdot 10^{-4}$ у зразках після МХО). Зразок після УЗО займає проміжне положення між вихідною сумішшю оксидів і зразками після МХО.

Враховуючи правило Борескова про постійність питомої каталітичної активності, можна вважати, що в результаті обробки відбувається формування нового каталітично активного компонента каталізатора. Формування нанорозмірних структур оксиду молібдену в результаті його анізотропної деформації веде до збільшення активності, однак різ-

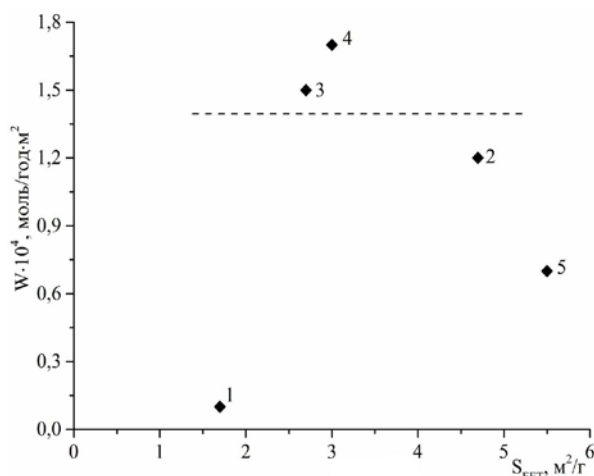


Рис. 6. Залежність питомої швидкості реакції від питомої поверхні для $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3 = 1:1$ каталізаторів: вихідного (1), після МХО протягом 2 (2), 4 (3), 8 годин (4) і після УЗО (5).

ке збільшення активності пов'язане з утворенням композитів типу ядро-оболонка, де шар аморфного оксиду знаходиться на поверхні CeO_2 . Можливим також є те, що оксид церію в цій системі відіграє роль не тільки носія (ядра), але й слугує промотуючою домішкою.

Оцінка стабільності каталізатора показала, що вихід оцтового альдегіду на механо- і соноактивованому зразках залишається без змін після 45 годин безперервної роботи. Таким чином, МХ- і УЗ-обробки дозволяють одержати ефективні і селективні каталізатори конверсії етанолу до оцтового альдегіду.

ВИСНОВКИ. Результати досліджень впливу механохімічної і ультразвукової обробки композиції $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3 = 1:1$ на її структурні і каталітичні властивості свідчать, що в процесі активації відбувається зменшення розмірів кристалітів вихідних оксидів з утворенням композитів у нанодисперсному стані, збільшення питомої поверхні і покращення каталітичних властивостей в реакції окиснення етанолу до оцтового альдегіду. Одержані результати ще раз підтверджують, що висока активність зразків у процесі утворен-

ня ацетальдегіду шляхом окислювального дегідрування етанолу визначається наявністю високої дисперсності активної фази MoO_3 (оксиду церію відведена роль промотуючої домішки), але при більш тісній взаємодії цих оксидів (наприклад, утворенні структури ядро-оболонка) можуть бути досягнуті найкращі показники. При температурах реакції близько 200 °С вихід продукту становить 96–97 % при такій же селективності. Продуктивність за цим продуктом — 1.8 моль/кг·год, і в цілому одержані показники демонструють, що даний процес на синтезованих простими методами зразках оксидних каталізаторів може розглядатися як альтернатива відомому Вакер-процесу гідратації етилену до оцтового альдегіду.

СИНТЕЗ CeO_2 - MoO_3 -КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА НЕТРАДИЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Е.В. Сачук*

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина

* e-mail: Slena95@ukr.net

Изучено влияние механохимической (МХО) и ультразвуковой (УЗО) обработки на физико-химические свойства композиции CeO_2 - $MoO_3 = 1:1$. Установлено увеличение удельной поверхности, уменьшение размеров кристаллитов и формирование наноструктур типа ядро-оболочка вследствие МХ- и УЗ-обработки. Каталитические свойства полученных образцов исследованы в реакции селективного окисления этанола. Показано, что механо- и сонохимическая обработки смеси оксидов позволяют получить высокую селективность по уксусному альдегиду (97 %) при 215 °С и величине продуктивности по этому продукту 1.8 моль/кг_{кат}·ч.

К л ю ч е в ы е с л о в а: церий-молибденовая система, наноккомпозит, сонохимия, механохимическая обработка, катализатор, этанол, уксусный альдегид.

SYNTHESIS OF CeO_2 - MoO_3 CATALYSTS OF SELECTIVE ETHANOL OXIDATION BY NON-TRADITIONAL METHODS

O.V. Sachuk*

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine, 13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

* e-mail: Slena951@ukr.net

The influence of mechanochemical (MChT) and ultrasonic (UST) treatment on physico-chemical properties of CeO_2 - $MoO_3=1:1$ composition was studied. The prepared samples were characterized by XRD, ESR, N_2 adsorption, FT-IR-spectroscopy, EPR, SEM and TEM methods. The catalytic properties of the samples in selective ethanol oxidation to acetaldehyde were studied. It was found that both processes lead to decrease of oxides particles size with nanoparticles formation as result of CeO_2 chaotic destruction and MoO_3 anisotropic deformation was shown. Increase of time MChT accompanied by full molybdenum oxide amorphization and its deposition on surface of CeO_2 nanoparticles. As result the nanostructures formation of type "core-shell" was shown after MChT by TEM method. In contrast with this the ultrasonic treatment of CeO_2 - MoO_3 sample accompanied by grinding of oxides with nanosize particles formation, only. It was established that the samples with core-shell structure demonstrate maximal activity and selectivity in ethanol partial oxidation to acetaldehyde from studied modified compositions. The yield of this product is equal to 96–97 % at reaction temperature 215 °С which exceeds known literature data. These data and high productivity to acetaldehyde (1.8 mol/kg_{cat}·h) show the perspective one new acetaldehyde production process development which can replace Wacker-process use of $PdCl_2/CuCl_2$ catalyst.

К e y w o r d s: cerium-molybdenum system, nanocomposition, sonochemistry, mechanochemical treatment, catalyst, ethanol, acetic aldehyde.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 4-е изд. - М.: Химия, 1988.

2. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. 2-е изд. -М.: Высш. шк., 2003.
3. Trovarelli A., Fornasiero P. Catalysis by Ceria and Related Materials. Catalytic Science Series. Imperial College Press: Copyright. 2013. -Vol. 2.
4. Stoyanova A., Iordanova R., Mancheva M., Dimitriev Y. Synthesis and structural characterization of MoO₃ phases obtained from molybdic acid by addition of HNO₃ and H₂O₂ // J. Optoelectronics and Advanced Materials. -2009. -**11**, № 8. -P. 1127–1131.
5. Yoshitake H., Aoki Y., Hemmi S. Mesoporous titania supported-molybdenum catalyst: The formation of a new mesophase and use in ethanol-oxygen catalytic reactions // Micro-porous and Mesoporous Materials. -2006. **93**, № 1–3. -P. 294–303.
6. Li M., Wu Z., Overbury S.H. Surface structure dependence of selective oxidation of ethanol on faceted CeO₂ nanocrystals // J. Catal. -2013. -**306**. -P. 164–176.
7. Gonçalves F.M., Medeiros P.R.S., Appel L.G. The role of cerium in the oxidation of ethanol over SnO₂-supported molybdenum oxides // Appl. Catal. A: General. -2001. -**208**, № 1–2. -P. 265–270.
8. Zazhigalov V.A., Wiczorek-Ciurowa K. Mechanochemiczna aktywacja katalizatorów wanadowych. -Krakow: Wyd. Polytechn. Krakowska, 2014.
9. Зажигалов В.А., Сачук Е.В., Копачевская Н.С. и др. Механохимический синтез наноразмерных соединений в ZnO–MoO₃ системе // Теорет. и эксперим. химия. -2016. - **52**, № 2. -P. 96–102.
10. Sachuk O., Kopachevska N., Kuznetsova L. et al. Influence of ultrasonic treatment at properties of ZnO–MoO₃ oxide system // Chemistry and Chemical Technology. -2017. -**11**, № 2. -P. 152–157.
11. Зажигалов В.А., Сачук Е.В., Копачевская Н.С. и др. Влияние ультразвуковой обработки на формирование наноразмерных соединений в системе ZnO–MoO₃ // Теорет. и эксперим. химия. -2017. -**53**, № 1. -С. 51–57.
12. Полуобяров В.А., Киселевич С.И., Кириченко О.А. и др. Механическая обработка и физико-химические свойства MoO₃ // Неорган. материалы. -1998. -**34**, № 11. -С. 1365–1372.
13. Боборико Н.Е., Бобриков И.А., Мычко Д.И., Каркоцкий Г. Синтез и структура газочувствительных композитных материалов TiO₂–MoO₃ // Докл. Национ. академии наук Беларуси. -2014. -**58**, № 1. -С. 75–80.

REFERENCES

1. Lebedev N.N. *Chemistry and Technology of the Main Organic and Petrochemical Synthesis*. (Moscow: Chemistry, 1988). [in Russian].
2. Timofeev V.S, Serafimov L.A. *Principles of Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis*. (Moscow: Vyschaya shkola, 2003). [in Russian].
3. Trovarelli A., Fornasiero P. *Catalysis by Ceria and Related Materials. Catalytic Science Series. Vol. 2*. (Imperial College Press: Copyright, 2013).
4. Stoyanova A., Iordanova R., Mancheva M., Dimitriev Y. Synthesis and structural characterization of MoO₃ phases obtained from molybdic acid by addition of HNO₃ and H₂O₂. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2009. **11** (8): 1127.
5. Yoshitake H., Aoki Y., Hemmi S. Meso-porous Titania Supported-Molybdenum Catalyst: The Formation of a New Mesophase and Use in Ethanol-Oxygen Catalytic Reactions. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006. **93** (1–3): 294.
6. Li M., Wu Z., Overbury S.H. Surface Structure Dependence of Selective Oxidation of Ethanol on Faceted CeO₂ Nanocrystals. *Journal of Catalysis*. 2013. **306**: 164.
7. Gonçalves F.M., Medeiros P.R.S., Appel L.G. The Role of Cerium in the Oxidation of Ethanol over SnO₂-supported Molybdenum Oxides. *Applied Catalysis A: General*. 2001. **208** (1–2): 265.
8. Zazhigalov V.A., Wiczorek-Ciurowa K. *Mechanochemiczna aktywacja katalizatorów wanadowych*. (Krakow: Wyd. Polytechn. Krakowska, 2014).
9. Zazhigalov V.A., Sachuk E.V., Kopachevska N.S., Bacherikova I.V., Wiczorek-Ciurowa K., Shcherbakov C.N. Mechanochemical Synthesis of Nanodispersed Compounds in ZnO–MoO₃ System. *Teor. Exp. Chem*. 2016. **52** (2): 97.

10. Sachuk O., Kopachevska N., Kuznetsova L., Zazhigalov V., Starchevskyy V. Influence of Ultrasonic Treatment at Properties of ZnO– MoO_3 Oxide System. *Chemistry and Chmical Technology*. 2017. **11** (2): 152.
11. Zazhigalov V.A., Sachuk E.V., Kopachevska N.S., Starchevskyy V.L., Sawlowicz Z. Effect of Ultra sonic Treatment on Forma-tion of Nano-dimensional Structures in ZnO– MoO_3 System. *Teor. Exp. Chem*. 2017. **53** (1): 53.
12. Poluboyarov V.A., Kiselevich S.I., Kirichenko J.A., Pauli I.A., Korotaeva Z.A., Dektyarov S.P., Ancharov A.I. Mechanical treatment and physic-chemical properties of MoO_3 . *Inorganic Materials*. 1998. **34** (11): 1365. [in Russian].
13. Boboryko N.E., Bobrikov I.A., Michko D.I., Karkockii G. Synthesis and Structure Gas Sensitive Composite Materials TiO_2 – MoO_3 . Reports of the National Academy of Sciences of Belarus. 2014. **58** (1): 75. [in Russian].

Надійшла 04.06.2019

Л.В.Кобріна*, В.В.Бойко, С.В.Рябов, Л.А.Орел, С.І.Сінельников, В.І.Штомпель

ПОЛАКРЛИЛАМІДНІ МАТРИЦІ НА ОСНОВІ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНВМІСНОГО ПСЕВДОРОТАКСАНУ ДЛЯ ПРОЛОНГОВАНОГО ВИВІЛЬНЕННЯ ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТІВ: СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, вул. Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна

* e-mail: sergii.riabov@gmail.com

Проведено синтез β -циклодекстринвмісного псевдоротаксану (β -ЦД-ПР) на основі β -циклодекстрину (β -ЦД) і поліоксипропілендиметакрилату та одержані полімерні матриці на основі зшитого поліакриламідну з різним вмістом β -ЦД-ПР. Отримані сполуки охарактеризовано методом ІЧ-спектроскопії. Структурні дослідження полімерних систем виконували методами ширококутового та малокутового розсіювання рентгенівських променів та піролітичної мас-спектрометрії. Методом ДСК досліджено теплофізичні характеристики зразків. Встановлено вплив кількості псевдоротаксану у матриці на кінетику вивільнення лікарських препаратів. Під час дослідження впливу псевдоротаксану на кінетику вивільнення лоратадину та метопролол-сукцинату встановлено, що введення 10 % мас. псевдоротаксану в полімерну матрицю є оптимальним для істотного уповільнення десорбції лікарських препаратів.

К л ю ч о в і с л о в а: β -циклодекстринвмісний псевдоротаксан, поліакриламідна матриця, пролонгована дія, лікарський препарат.

ВСТУП. Олігомерні та полімерні матеріали знаходять останнім часом широке використання у фармацевтичній галузі, зокрема, для одержання лікарських засобів пролонгованої дії. Доведено ефективність застосування полімерних носіїв ліків у гематології, онкології, при лікуванні шкірних захворювань, гормональних розладів тощо [1–4]. Подовження терміну дії лікарських препаратів є важливим, оскільки в багатьох випадках необхідно підтримувати оптимальний рівень концентрації препаратів у біологічних рідинах і тканинах організму протягом зазначеного часу, що практично неможливо при використанні традиційних лікарських форм (таблеток, розчинів для ін'єкцій, мазей, гелів то-

що). Між тим лише мала частка активної речовини (приблизно до 10 %) досягає хворого органу-мішені, а решта може викликати токсичну дію в інших частинах організму. Зазвичай фармакологічний ефект одноразово прийнятого лікарського препарату проявляється протягом 3–6 годин, тому необхідність підтримання терапевтичної дії ліків зумовлює потребу повторного багаторазового введення їх і, як наслідок, посилюється шкідлива побічна дія.

Таким чином, основна мета в розробці засобів адресної доставки ліків полягає в успішному вирішенні проблем, пов'язаних з доставкою лікарського препарату до місця терапевтичної дії, при одночасному зниженні

побічних ефектів. Застосування препаратів програмованої пролонгованої дії з адресним вивільненням інкорпорованих активних лікарських субстанцій зменшує ймовірність небажаних наслідків у разі порушення графіка прийому ліків, а також зменшує час, що витрачається на процедури (одна процедура замість 4–5 прийомів або ін'єкцій) [5–6]. Пролонгованої дії ліків можна досягти використанням різних методів, наприклад, введенням лікарської речовини в полімерні матриці, а також за рахунок комплексоутворення (наприклад формування комплексів типу гість–хазяїн). Системи матричного типу з контрольованим вивільненням лікарських речовин нині виготовляють зі співполімеру етилену і вінілового спирту (співполімер ЕВС), поліакриламідну, а також полі [N-2(гідроксипропіл)метакриламідну] [2]. Останнім часом на основі матриць акриламідів створюють гідрогелеві системи, здатні до інкорпорації лікарських препаратів і зміни характеристик (зокрема дифузійних) під впливом змін у оточуючому середовищі (рН, температура) [7–11].

Проте специфіка використання таких матеріалів створює певні обмеження, пов'язані з їх сумісністю з біологічними тканинами і здатністю до біодеструкції. Цим вимогам найкраще відповідають матеріали на основі природних полімерів — полімолочної кислоти, пектину, декстрину, хітозану, колагену, желатину, агарози та ін. Такі носії мають стійкі властивості й біосумісність із тканинами організму. Вони стабільні в крові та інших фізіологічних рідинах, нетоксичні, нетромбогенні, неімуногенні, незапальні, не активують нейтрофіли, біодеградабельні та придатні для інкапсуляції різноманітних лікарських препаратів, білків, пептидів чи нуклеїнових кислот [12, 13].

Ефективним методом пролонгації, а водночас і збільшення стабільності лікарських речовин, є спосіб включення їх у структуру клатратів (клатратоутворення) або ж

одержання комплексів включення типу гість–хазяїн. До речовин, що утворюють клатратні сполуки, а також комплекси включення, належать сечовина, холеїнові кислоти, протеїни, циклодекстрини та ін. Саме циклодекстрини (ЦД) привертають велику увагу фахівців завдяки їх унікальним комплексотвірним властивостям [14]. Скажімо, у фармакології вони використовуються найчастіше як солюбілізатори ліпофільних молекул лікарських засобів для поліпшення їх біодоступності і зниження негативного ефекту після орального, парентерального чи іншого застосування, для одержання препаратів з контрольованим виходом активної речовини [15–20].

Циклодекстрини важко піддаються гідролізу і деградації ферментами людини, про що свідчить їх виведення в незмінній формі при нирковій фільтрації [14]. Завдяки інертності й незначному проникненню в тканини циклодекстрини нешкідливі для організму. Кінетика вивільнення лікарських препаратів з циклодекстринвмісних систем зумовлюється станом молекул ЦД у полімерній сітці — вони можуть бути ковалентно зв'язаними або виступати як наповнювач, фізично диспергований у полімерній матриці [21]. Дисперговані циклодекстрини прискорюють вивільнення лікарського засобу з полімерних систем, якщо дози препарату перевищують насичення. І навпаки, вони можуть знизити швидкість вивільнення лікарського препарату, якщо концентрація ліків не досягає насичення або якщо лікарська форма утворює стійкий комплекс із ЦД [22]. Прикладом такої поведінки є системи гідроксипропілметилцелюлози з β-ЦД для назальної форми мелатоніну [23].

Ковалентно зв'язані з полімерною матрицею циклодекстрини також суттєво впливають на дифузію лікарських засобів. У літературі наведено численні відомості про взаємодію між циклодекстринами й полімерами чи співполімерами, які містять гідрофоб-

ні фрагменти [24]. Перспективним завданням, на наш погляд, є одержання зшитих ротаксанвмісних полімерних систем на основі поліакриламідів та прищеплених циклодекстринів і комплексне дослідження їх структури та властивостей. Це дає змогу одержати нові полімерні матриці — носії біологічно активних сполук, здатні до регульованої десорбції молекул-гостей (наприклад, лікарських речовин). При цьому важливим є те, що в таких системах можна очікувати посилення пролонгованого ефекту поліакриламідних гідрогелів з ротаксанвмісними фрагментами і уникнення міграції (вимивання) циклодекстринів у процесі їх експлуатації.

Раніше [25, 26] нами було одержано псевдоротаксан (ПР) на основі β -циклодекстрину і поліоксипропілендиметакрилату (ПО-ПДМ), комплексом різних методів підтверджено його утворення та досліджено структуру. Тому дана робота присвячена створенню і дослідженню структури полімерних матриць на основі зшитого поліакриламідів з різним вмістом ПР та встановленню його впливу на кінетику вивільнення лікарських препаратів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для проведення експериментальної роботи використовували такі реагенти: β -циклодекстрин (β -ЦД) молекулярної маси (ММ) 1135 фірми Cyclolab Ltd. (Угорщина); акриламід (АА) ММ 71; метилен-біс-акриламід (МБАА) ММ 154; амоній персульфат (АПС) ММ 228 фірми Aldrich. Досліджувані ліки лоратадин (ЛР) ММ 383 та метопрололсукцинат (МТП) ММ 385 належать до найпоширеніших лікарських препаратів.

ІЧ-спектри записували на ІЧ-спектрометрі з Фур'є-перетворенням Bruker Tensor-37 (Німеччина) у діапазоні частот 400–4000 см^{-1} з роздільною здатністю 4 см^{-1} . Структурні дослідження полімерних систем виконували методами ширококутового та малокутового розсіювання рентгенівських променів

(ШКРРП і МКРРП) та піролітичної мас-спектрометрії (ПМС), який дозволяє оцінювати хімічні перетворення в полімерних речовинах за складом продуктів їх термодеструкції [27, 28]. Особливості близького упорядкування фрагментів макроланцюгів об'єктів вивчення при трансляції їх у просторі досліджували методом ШКРРП за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана на «проходження» первинного пучка рентгенівських променів крізь досліджуваний зразок. Наявність гетерогенної структури нанорозмірного типу в об'ємі полімерних систем встановлювали методом МК-РРП з використанням рентгенівської камери КРМ-1, в якій колімацію первинного пучка рентгенівських променів виконали за методом Краткі. Отримані експериментально ширококутові рентгенівські дифрактограми та профілі малокутового розсіювання рентгенівських променів нормували на величину розсіювального об'єму зразка та на фактор поглинання ним первинного пучка рентгенівського випромінювання. Усі рентгенографічні дослідження виконували в $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні (довжина хвилі $\lambda = 0.154$ нм), монохроматизованому Ni-фільтром.

Мас-спектри були отримані на мас-спектрометрі МХ-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей у діапазоні масових чисел 1–4000, у відповідності з методикою, описаною у роботі [29]. Маса зразків становила 0.25 мг. Одержані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з наведеними в каталогах [30].

Теплофізичні характеристики зразків досліджували методом ДСК на установці Universal V4.7A TA Instruments DSC Q2000 (США). Аналіз проводили в температурному інтервалі від -80 до 200 $^{\circ}\text{C}$, маса зразка становила 10–20 мг, швидкість нагрівання — 20 град/хв. УФ-спектри записували на UV-Vis-спектрофотометрі UV-2401 PC фірми Shi-

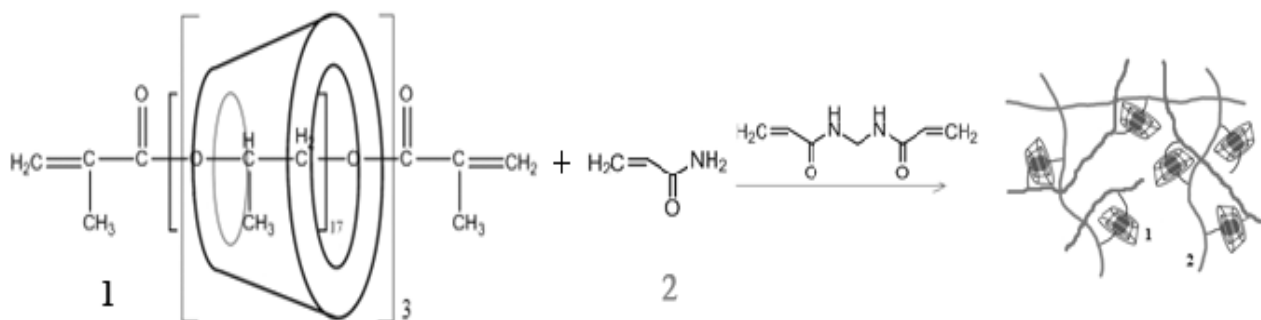


Рис. 1. Схема одержання полімерних матриць на основі β -циклодекстринвмісного псевдоротаксуна (1) та поліакриламідну (2).

madzu (Японія) з діапазоном частот 190–800 нм.

Синтез β -циклодекстринвмісного псевдоротаксуна (β -ЦД-ПР) на основі β -циклодекстрину (β -ЦД) та поліоксипропілендіметакрилату (ПОПДМ) виконували за методикою, описаною в роботах [25, 26]. Поліакриламідні матриці з β -ЦД-ПР одержували за методикою, згідно з якою приєднання молекул β -ЦД-ПР до поліакриламідних (ПАА) ланцюгів відбувається одночасно з формуванням ПАА матриці з акриламідну та метилен-біс-акриламідну, як показано на рис. 1.

Наважки 0.01, 0.017, 0.02, 0.04 ммоль (або 0.05, 0.08, 0.1, 0.2 г) ПР розчиняли в 1 мл диметилформамідну та додавали (0.015 г) АПС. Потім додавали 4 ммоль АА (0.3 г) і 0.097 ммоль МБАА (0.015 г), перемішували за кімнатної температури до розчинення суміші. Розчин реагентів витримували при 80 °С протягом 2 год і залишали на добу за кімнатної температури. Утворений гель промивали кілька разів дистильованою водою на фільтрі Шотта, сушили і подрібнювали. Отриманий порошок висушували до сталої ваги за температури 80 °С. Вихід полімерів становив від 70 до 90 %.

Досліджували зразки (1–4) матриць з різною концентрацією ПР, а саме: 5 % мас. β -ЦД-ПР (1), 8 (2), 10 (3), 20 % мас. (4).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Отримані сполуки охарактеризовано методом ІЧ-

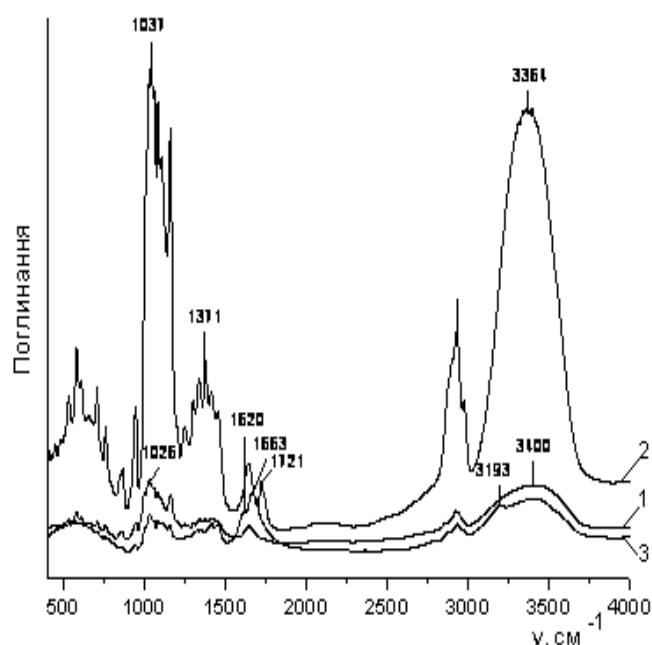


Рис. 2. ІЧ-спектри ПАА (1), β -ЦД-ПР (2) і полімерної матриці з 20 мас.% β -ЦД-ПР (3).

спектроскопії. У спектрі ПАА матриці, яка містить 20 % мас. ПР (рис. 2, крива 3) спостерігаються смуги поглинання амідних груп (ν C=O та δ NH₂) при 1653 і 1620 см⁻¹ відповідно, а також плече з δ NH при 1528 см⁻¹, що характерно для поліакриламідну. Спостерігаються також смуги, пов'язані з валентними і деформаційними коливаннями СН₃-, СН₂-групи алкільного фрагмента ПОПДМ (2700–3100, 1300–1500 см⁻¹), смуга поглинання з ν 1721 см⁻¹, яка відповідає ν C=O естер-

ного фрагмента ПОПДМ, а також частоти валентних коливань ν ОН β -ЦД 3364 см^{-1} (для вихідного β -ЦД — 3400 см^{-1}). У даному ІЧ-спектрі є також смуги поглинання в області $1000\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, що відповідають коливанням ν С—О глюкозидного кільця і глюкозидного містка макроциклу β -ЦД. Таким чином, аналіз ІЧ-спектра зразка 3 показує наявність β -циклодекстринвмісного ПР у поліакриламідній матриці.

Аналіз результатів піролітичної мас-спектрометрії показує, що термодеструкція β -ЦД-ПР відбувається з одним максимумом виділення летких компонентів за температури $280\text{--}290 \text{ }^\circ\text{C}$ ($J = 167 \text{ ум.од.}$) (рис. 3, крива 1). Мас-спектр β -ЦД-ПР при $280 \text{ }^\circ\text{C}$ фіксує наявність іонних фрагментів з m/z 59 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$), 87 ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$), 101 ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$) та 116 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$), які можна віднести до метакрилатних кінцевих груп, і таких самих летких компонентів, утворених при деструкції оксипропіленового ланцюга, а також летких продуктів термодеструкції глюкопіранозного кільця β -ЦД у положеннях 4, 5, 6 (іонні фрагменти з m/z 59, 60, 61, 73, 44, 57, 31 та ін.) та іонних фрагментів з масовим числом m/z 57 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}$), 69 (C_3HO_2), 85 ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O}$), 87 ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$), 99 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$). Крім того, в мас-спектрі за цієї температури реєструються іонні фрагменти з m/z 126 та 144, які можна ідентифікувати як фрагменти глюкопіранозного кільця без двох ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{--}2\text{H}_2\text{O}$) та без однієї ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$) молекули води відповідно.

Термограма ПАА (рис. 3, крива 2) містить три максимуми утворення іонних фрагментів — при 100 , 272 і $340 \text{ }^\circ\text{C}$. Мас-спектр ПАА при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ фіксує лише три леткі продукти з m/z 17 (NH_3), 18 (H_2O) і 44 (CH_3CHO). При $272 \text{ }^\circ\text{C}$ у мас-спектрі реєструються 28 іонних фрагментів, серед яких леткі з m/z 15, 16, 47, 48, 54, 76 відсутні в мас-спектрі β -ЦД-ПР. При $340 \text{ }^\circ\text{C}$ відбувається, вочевидь, повне руйнування поліакриламідних моле-

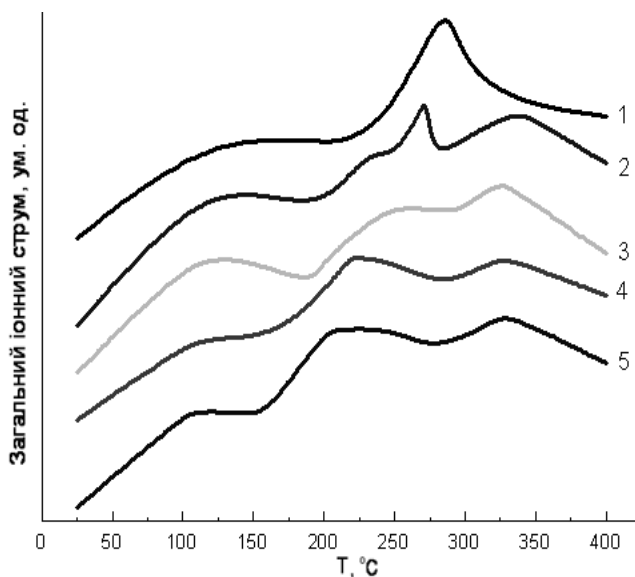


Рис. 3. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції псевдоротагану β -ЦД-ПР (1), ПАА (2), зразків 1 (3), 3 (4) та 4 (5).

кул, оскільки кількість іонних фрагментів зростає до 50 одиниць. У мас-спектрі ПАА за цієї температури характерними є леткі з m/z 15, 16, 39, 54, 56, 67, 68, 96, 127 і 139.

Термограми поліакриламідних матриць з різним вмістом псевдоротагану, як і термограма ПАА, мають три інтервали термодеструкції (рис. 3, криві 3–5), які зсуваються в бік нижчої температури порівняно з термограмою ПАА, при цьому показники загального іонного струму летких продуктів для зразків 1–3 також менші, ніж у ПАА (табл. 1). У мас-спектрах зразків 1–3 за температури максимуму виділення іонних фрагментів, а саме при 250 , 220 і $210 \text{ }^\circ\text{C}$ відповідно, відсутні іонні фрагменти з m/z 47, 48, 54, 76, характерні для ПАА, а також іонні фрагменти з m/z 59, 61, 85, 87, 99, 126, 144, що реєструються, як було сказано вище, у мас-спектрі β -ЦД-ПР. Останнє може слугувати доказом утворення зв'язків між β -ЦД-ПР і макромолекулами ПАА за наведеною на рис. 1 схемою. Натомість в інтервалі третього мак-

Питома інтенсивність (*I*) основних іонних фрагментів у мас-спектрах досліджуваних об'єктів

<i>m/z</i> / <i>I</i> 10 ⁴ , ум. од.									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ПАА, 272 °С, <i>J</i> = 164 ум. од.									
18/5.08	17/2.83	16/1.08	44/1.07	76/0.31	47/0.23	48/0.22	60/0.20	32/0.18	28/0.15
β -ЦД-ПР, 280 °С, <i>J</i> = 163 ум. од.									
43/2.72	44/2.48	31/2.46	60/2.38	29/2.11	57/1.58	73/1.43	41/0.84	126/0.27	144/0.24
ПАА + 5% β -ЦД-ПР (зразок1), 250 °С, <i>J</i> = 124 ум. од.									
17/4.38	16/2.75	18/2.40	44/0.46	73/0.34	43/0.31	57/0.15	30/0.14	55/0.13	15/0.13
ПАА +10% β -ЦД-ПР (зразок 3), 220 °С, <i>J</i> = 123 ум. од.									
73/1.23	17/1.03	18/0.80	44/0.70	16/0.59	42/0.25	30/0.14	58/0.13	28/0.11	15/0.09
ПАА +20% β -ЦД-ПР (зразок 4), 210 °С, <i>J</i> = 132 ум. од.									
18/1.91	17/1.51	73/1.04	44/0.79	16/0.77	28/0.35	42/0.26	30/0.19	29/0.14	60/0.11
ПАА, 340 °С, <i>J</i> = 155 ум. од.									
43/1.10	56/0.82	18/0.67	28/0.57	41/0.44	17/0.43	40/0.36	27/0.33	42/0.32	96/0.30
β -ЦД-ПР, 320 °С, <i>J</i> = 110 ум. од.									
18/0.62	44/0.37	43/0.34	28/0.22	27/0.20	41/0.19	57/0.16	29/0.12	17/0.11	69/0.10
ПАА + 5% β -ЦД-ПР (зразок 1), 328 °С, <i>J</i> = 138 ум. од.									
44/1.69	56/1.09	42/0.95	18/0.92	29/0.79	43/0.72	41/0.49	55/0.46	113/0.43	127/0.43
ПАА +10% β -ЦД-ПР (зразок 3), 335 °С, <i>J</i> = 118 ум. од.									
18/0.59	44/0.42	43/0.26	28/0.23	56/0.22	17/0.16	42/0.14	41/0.13	27/0.11	55/0.08
ПАА +20% β -ЦД-ПР (зразок 4), 335 °С, <i>J</i> = 141 ум. од.									
18/1.01	44/0.87	43/0.72	41/0.44	42/0.43	60/0.43	29/0.42	17/0.30	28/0.27	56/0.22

симуму (температура понад 320 °С) у мас-спектрах зразків 1 і 3 реєструються ті самі леткі продукти, що і в мас-спектрі ПАА. Взагалі показники термодеструкції (загальний іонний струм, кількість іонних фрагментів та їх питома інтенсивність) для зразків 1 і 4 вищі, ніж для зразка 3, як видно з таблиці, де наведено десять летких продуктів з найбільшою питомою інтенсивністю, що реєструються в мас-спектрах усіх досліджуваних об'єктів. Таким чином, зразок 3, який містить 10 % мас. β -ЦД-ПР у поліакриламідній матриці,

за всіма показниками є найбільш термостабільним. Вочевидь, ці 10 % забезпечують оптимальну структурну організацію полімерної матриці на основі зшитого поліакриламиду та β -ЦД-вмісного псевдоротаксуна.

Результати піролітичної мас-спектрометрії корелюють з даними, одержаними методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК). На рис. 4 наведено термограми полімерної матриці ПАА (крива 1), β -ЦД ПР (крива 2) та полімерних матриць із різним вмістом β -ЦД-ПР (криві 3–5). На термогра-

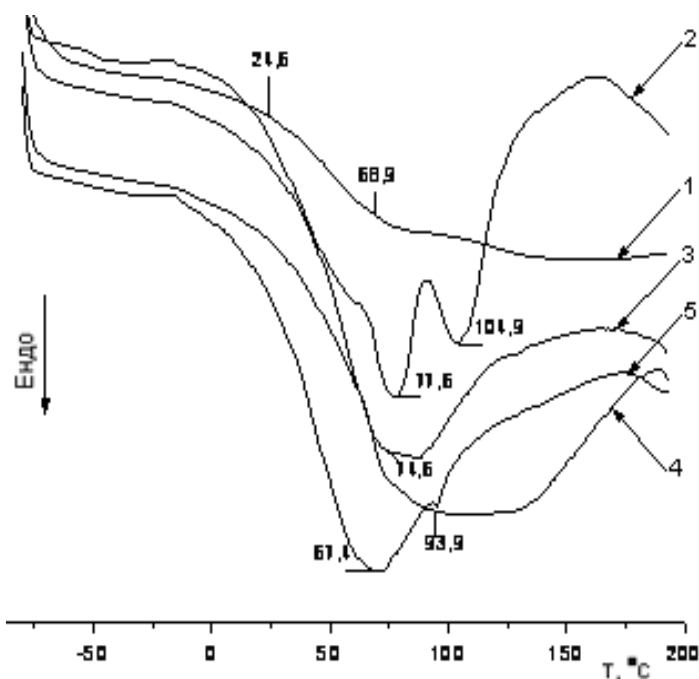


Рис. 4. Калориметричні криві ПАА (1), β -ЦД-ПР (2) і полімерних матриць з вмістом β -ЦД-ПР 5 (3), 10 (4), 20 % мас. (5).

мі β -ЦД-ПР спостерігається температура склування поліоксипропіленових гнучких ланцюгів ПОПДМ (рис. 4, крива 2) і два широкі піки плавлення з максимумами при 77.5 і 104.9 °C (для β -ЦД — 85.5 °C), що може бути пов'язано з утворенням комплексів β -ЦД-ПР з різною кількістю молекул β -ЦД.

При введенні β -ЦД-ПР у полімерну матрицю ПАА на термограмах проявляється ендотермічний пік плавлення β -ЦД-ПР. Як видно з рис. 4, при зростанні вмісту β -ЦД-ПР у матриці ПАА сильніше проявляються його характеристики. Скажімо, при вмісті 20 % мас. β -ЦД-ПР (крива 5) на термограмі маємо два ендотермічні піки. При вмісті 10 % мас. β -ЦД-ПР (крива 4) ендотермічний пік широкий і зміщений у високотемпературну область, що може свідчити про рівномірний розподіл β -ЦД-ПР у матриці ПАА.

При проведенні аналізу рентгенівських дифрактограм зразків β -ЦД-ПР, полімерної

матриці ПАА та полімерних матриць із різним вмістом β -ЦД-ПР виявлено, що кількість псевдоротагану у полімерній матриці суттєво впливає на структуру полімерних систем (рис. 5). У вихідному стані β -ЦД-ПР має частково кристалічну структуру, на що вказує прояв кількох інтенсивних та малоінтенсивних дифракційних максимумів дискретного типу, судячи з їх кутової напівширини (крива 1). Найбільш інтенсивні синглетні максимуми мають кутові положення ($2\theta_m$): 11.4°, 17.5° і 23.6°. Розмір кристалітів (L) β -ЦД-ПР у напрямку кутового положення вказаних трьох синглетних дифракційних максимумів, який визначали за методом Шеррера [31], становить, в середньому, $L \approx 6.0$ нм. Оцінку відносного рівня кристалічності ($X_{кр}$) β -ЦД-ПР виконували за методом авторів роботи [32]. Встановлено, що в інтервалі кутів розсіювання від 9.4° до 26.8° рівень кристалічності β -ЦД-ПР $X_{кр} \approx 58$ %.

На відміну від β -ЦД-ПР зразок поліме-

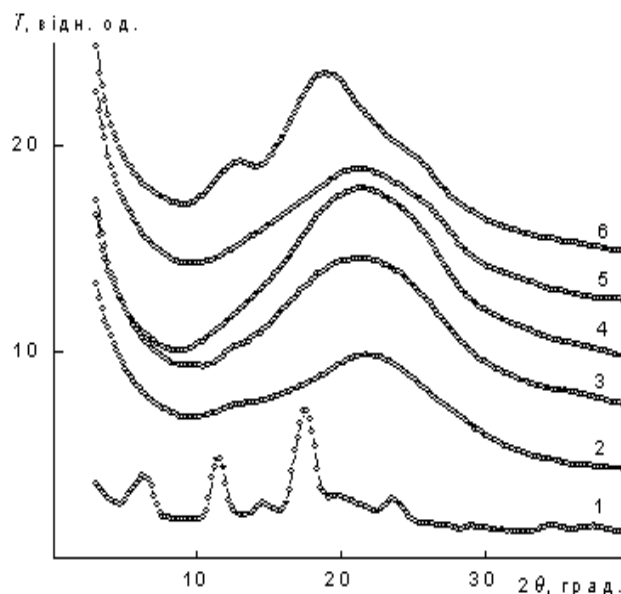


Рис. 5. Ширококутові рентгенівські дифрактограми β -ЦД-ПР (1), ПАА (2), зразків 1 (3), 2 (4), 3 (5) та 4 (6).

рної матриці ПАА характеризується близьким порядком при трансляції у просторі фрагментів міжвузлових молекулярних ланок акриламиду та зшиваючих молекулярних ланцюгів. На це вказує прояв на рентгенівській дифрактограмі цього зразка двох дифракційних максимумів дифузного (судячи з кутової напівширини) типу (аморфних гало) — малоінтенсивного дифракційного максимуму при $2\theta_m \sim 12.8^\circ$ та інтенсивного при $2\theta_m \approx 22.0^\circ$ (рис. 5, крива 2). Якщо малоінтенсивне аморфне гало при $2\theta_m \sim 12.8^\circ$ характеризує близький трансляційний порядок фрагментів міжвузлових зшиваючих молекулярних ланцюгів, то інтенсивне аморфне гало при $2\theta_m \approx 22.0^\circ$ є проявом близького порядку при трансляції у просторі фрагментів акриламідних молекулярних ланок з амідними групами у бічних відгалуженнях. Період d близького упорядкування (тобто період чергування у просторі) фрагментів міжвузлових зшиваючих молекулярних ланцюгів та міжвузлових акриламідних молекулярних ланок з бічними амідними групами, згідно з рівнянням Бреґа ($d = \lambda(2\sin\theta_m)^{-1}$), становить 0.69 і 0.40 нм відповідно.

Введення в об'єм полімерної матриці ПАА 5 % мас. β -ЦД-ПР (рис. 5, крива 3) приводить до розширення вершини інтенсивного аморфного гало при зміні його кутового положення з $2\theta_m \approx 22.0^\circ$ (на дифрактограмі полімерної матриці) до $2\theta_m \approx 21.4^\circ$, тоді як незмінним залишається кутове положення вторинного по інтенсивності дифракційного максимуму дифузного типу ($2\theta_m \sim 12.8^\circ$), тобто в зразку 1 спостерігаються незначні зміни бреґівського періоду d близького порядку (з 0.40 до 0.41 нм) полімерної матриці.

При підвищенні вмісту β -ЦД-ПР (зразок 2) до 8 % мас. в об'ємі полімерної матриці суттєво зростає інтенсивність аморфного гало (рис. 5, крива 4). Крім цього, на рентгенівській дифрактограмі полімерної матриці, в об'єм якої ввели 8 % мас. β -ЦД-ПР,

відсутній вторинний по інтенсивності дифракційний максимум дифузного типу, що ідентифікує близький трансляційний порядок міжвузлових зшиваючих молекулярних ланок поліакриламиду.

На рентгенівській дифрактограмі зразка 3 (10 % мас. β -ЦД-ПР) на фоні аморфного гало при $2\theta_m \approx 21.4^\circ$ спостерігається прояв менш інтенсивного дифракційного максимуму дифузного (судячи по кутовій напівширині) типу при $2\theta_m \sim 25.2^\circ$ (рис. 4, крива 5). Звертає також на себе увагу значно вища (порівняно з дифрактограмою зразка 1) інтенсивність розсіювання рентгенівських променів в інтервалі кутів 2θ від 11° до 18° , при цьому кутова залежність інтенсивності має лінійний характер. Це вказує на існування в цій області кутів інших структурних ефектів.

На дифрактограмі зразка 4 спостерігається прояв трьох дифракційних максимумів дифузного типу при $2\theta_m \approx 12.8^\circ$, 19.0° та $\sim 24.6^\circ$. Останній ($2\theta_m \sim 24.6^\circ$) дифракційний максимум спостерігається і для зразка 2, але при $2\theta_m \sim 25.2^\circ$. Вочевидь, внаслідок значної кількості міжмолекулярних водневих зв'язків за участю первинних гідроксильних груп β -ЦД-ПР та амідних груп полімерної матриці ПАА вказані вище дифракційні максимуми, які характеризують частково кристалічну структуру β -ЦД-ПР, при концентрації 10 і 20 % мас. β -ЦД-ПР в об'ємі полімерної матриці мають вигляд дифракційних максимумів дифузного типу, зсунутих на $1-1.5^\circ$ в область більших кутів розсіювання 2θ .

Аналіз профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів, проведений згідно з роботами [33, 34], показав, що полімерна матриця є структурно однорідною (гомогенною), тобто контраст електронної густини в її об'ємі $\Delta\rho \approx 0$ (рис. 5, крива 1).

Натомість зразки 1, 2 і 4 мають гетерогенну структуру нанорозмірного типу, тобто в об'ємі цих зразків контраст електронної

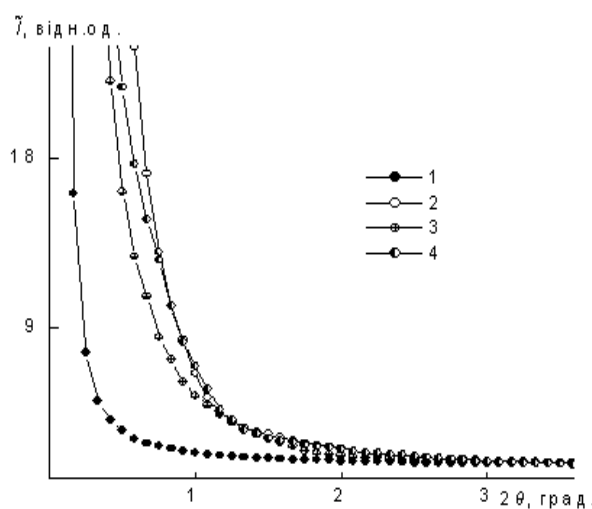


Рис. 6. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразків вихідної полімерної матриці ПАА (1) та з вмістом в її об'ємі 5 (2), 8 (3) і 20 % мас. β -ЦД-ПР (4).

густини $\Delta\rho \neq 0$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ — локальне і середнє значення електронної густини в двофазовій системі [34]) (рис. 6, криві 2, 3). Встановлено, що ці зразки мають значну інтенсивність розсіювання рентгенівських променів в області кутів (2θ) від 0.08 до 0.60°. Це може означати, що порівняно з вихідною полімерною матрицею в об'ємі

зразків ПАА з β -ЦД-ПР існують досить значні за розміром області гетерогенності. Відсутність інтерференційного максимуму на профілях інтенсивності зразків 1 і 3 вказує на хаотичне розміщення областей гетерогенності нанорозмірного типу з різною величиною локальної електронної густини в об'ємі полімерної матриці.

За методом, описаним в роботі [35], визначали такий структурний параметр, як діапазон гетерогенності l_p (range of homogeneity) [36]. Цей структурний параметр безпосередньо пов'язаний із середнім розміром областей гетерогенності ($\langle l_1 \rangle, \langle l_2 \rangle$):

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle,$$

де φ_1 , φ_2 — об'ємні частки у двофазовій системі ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$).

Розрахунки показують, що зразок 1 має значення $l_p = 41$ нм, а для зразка 4 — $l_p = 23$ нм. Така різниця в показниках l_p може свідчити про те, що β -ЦД-ПР розподіляється в поліакриламідній матриці у зразку 1 більш неоднорідно, ніж у зразку 4.

Таким чином, комплексом фізико-хімічних методів встановлено утворення поліакриламідної матриці, яка містить приєднані

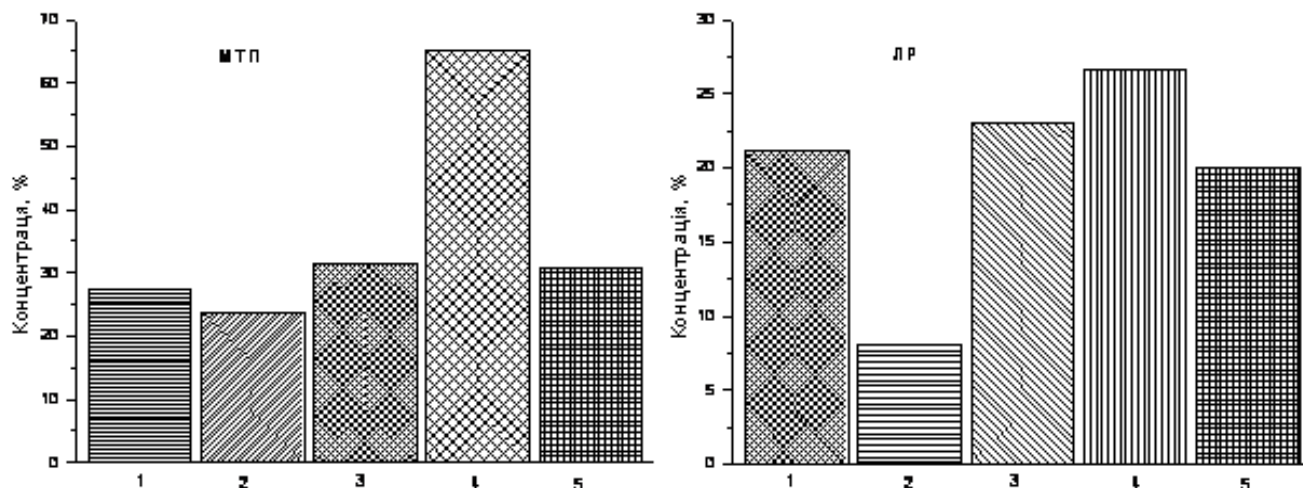


Рис. 7. Десорбція МТП та ЛР з полімерних матриць у водному середовищі з різним вмістом β -ЦД-ПР: 20 (1), 10 (2), 8 (3), 5 (4), 0 % мас. (5).

до поліакриламідних ланцюгів ланки β -циклодекстринвмісного псевдоротаксуна.

Згідно з метою цієї роботи було виконано експерименти з вивчення здатності синтезованих матриць сорбувати та вивільняти лікарські речовини. У синтезовані матриці вводили лікарські препарати (ЛП) метопролол та лоратадин шляхом набухання матриць у водно-спиртовому розчині ЛП і досліджували кінетику вивільнення останніх. Для цього 30 мг кополімеру з ЛП заливали 4 мл дистильованої води. Після чого відбирали (відразу та через певні проміжки часу) проби по 3 мл, вимірювали концентрацію ЛП і повертали пробу до досліджуваного розчину. Відбір проб здійснювали протягом 24 год. Концентрацію вивільнених сполук встановлювали за допомогою УФ-спектроскопії, розраховуючи кількість препарату в розчині за допомогою калібрувального графіка. Оптичну густину для обчислення концентрації вимірювали в максимумах поглинання в більш довгохвильовій області (МТП — 274 нм, ЛР — 247 нм).

Отримані експериментальні дані свідчать про те, що наявність β -ЦД впливає на десорбцію ЛП з полімерних матриць залежно від його вмісту. Наведені на рис. 7 результати дослідження кінетики вивільнення ЛП зі зразків полімерів вказують на те, що десорбція МТП та ЛР істотно уповільнюється (майже у 1.5 для МТП та в 2.5 рази для ЛР) за наявності 10 % мас. β -ЦД-ПР. Проте при подальшому збільшенні вмісту β -ЦД-ПР десорбція МТП не уповільнюється, а десорбція ЛР навіть прискорюється. Тому введення 10 % мас. β -ЦД-ПР у полімерну матрицю є оптимальним для уповільнення десорбції цих ЛП.

ВИСНОВКИ. Таким чином, комплексом фізико-хімічних і аналітичних методів було досліджено структуру та властивості полімерних матриць на основі зшитого поліакриламідну з різним вмістом β -ЦД-ПР. Методом ІЧ-спектроскопії та піролітичної мас-спектрометрії доведено наявність β -ЦД-ПР у по-

лімерній матриці за характеристичними смугами поглинання β -ЦД. Методом ДСК виявлено, що за вмісту 10 % мас. β -ЦД-ПР рівномірно розподіляється в матриці ПАА, що також підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу. Під час дослідження впливу β -ЦД-ПР на кінетику вивільнення лікарських препаратів лоратадину та метопрололу сукцинату було встановлено, що введення 10 % мас. β -ЦД-ПР у полімерну матрицю є оптимальним для уповільнення десорбції зазначених ліків.

ПОЛИАКРИЛАМИДНЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНСОДЕРЖАЩЕГО ПСЕВДОРОТАКСАНА ДЛЯ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ВЫВЕДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Л.В.Кобрина*, В.В.Бойко, С.В.Рябов., Л.А.Орел, С.И.Синельников, В.И.Штомпель

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина

** e-mail: sergii.riabov@gmail.com*

Синтезирован β -циклодекстринсодержащий псевдоротаксан (β -ЦД-ПР) на основе β -циклодекстрина (β -ЦД) и полиоксипропилендиметакрилата и получены полимерные матрицы на основе сшитого полиакриламида с различным содержанием β -ЦД-ПР. Полученные соединения охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. Структурные исследования полимерных систем выполняли методами широкоугольного и малоугольного рассеяния рентгеновских лучей и пиролитической масс-спектрометрии. Методом ДСК изучены теплофизические характеристики образцов. Установлено влияние количества псевдоротаксана в матрице на кинетику высвобождения лекарственных препаратов. В ходе исследования влияния псевдоротаксана на кинетику высвобождения лоратадина и метопролол-сукцината установлено, что введение 10 % мас. псевдоротаксана в полимерную матрицу является оптимальным для существенного замедления десорбции лекарственных препаратов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: β -циклодекстрин-содержащий псевдоротахан, полиакриламидная матрица, пролонгированное действие, лекарственный препарат.

POLYACRYLAMIDE MATRIX BASED ON β -CYCLODEXTRIN-CONTAINING PSEUDOROTAXANE FOR DRUGS RELEASE: SYNTHESIS AND PROPERTIES

L.V.Kobrina, V.V.Boyko, S.V.Riabov, L.A.Orel, S.I.Sinelnikov, V.I.Stompel*

Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 48 Kharkivske shosse Str., Kyiv, 02160, Ukraine

* e-mail: *sergii.riabov@gmail.com*

Formation and studying of different inclusion complexes, which could be attributed to the supramolecular structures, are still remaining among an actual topics in the modern polymer chemistry. The ability of cyclodextrins to selectively interact with a range of their size complementary molecules makes them promising objects for supramolecular chemistry. Therefore, we obtained polymer matrices involving acrylamide and methylene-bis-acrylamide with different content of pseudorotaxane based on β -cyclodextrin and polyoxypropylenedimethacrylate and confirmed their structures by different techniques (FTIR-spectroscopy, DSC and X-ray analysis). The presence of pseudorotaxane in polymer matrices was proved by monitoring β -cyclodextrin's bands stretching vibration (FTIR method). When analyzing X-ray profiles of polymer matrices with different content of pseudorotaxane, we found that the influence of pseudorotaxane is insignificant at its content of 5 and 8 % wt. In addition, the study of pseudorotaxane effect on the kinetics of drugs release revealed that the introduction of 10 wt.% of pseudorotaxane into the polymer matrices appreciably decelerates desorption of drugs and, thus this content being considered as an optimal one for this purpose. Also the polymer matrices' structure was studied by the pyrolysis mass spectrometry method. It has been determined the temperature decomposition, rate of total ion current, probable composition of ion fragments of samples and intensity of their isolation in

the mass spectra of polyacrylamide with different content of pseudorotaxane during pyrolysis. Thus, the results obtained can be explained by the formation of specific intermolecular bonds emerged between pseudorotaxane fragments and chains of polymer matrix.

К е у w o r d s: polymer matrices, pseudorotaxane, β -cyclodextrin, polyacrylamide, release kinetics, drug, pyrolysis mass spectrometry, structure.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kumari A., Yadav S. K., Yadav S. C. Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. - 2010. - **75**. -P. 1–18.
2. *Polymeric Drugs and Drug delivery systems* / Ed. Ottenbrite R.M., Kim S.W. -CRC Press LLC, 2019.
3. Senapati S., Mahanta A. K., Kumar S., Maiti P. Controlled drug delivery vehicles for cancer treatment and their performance // *Signal Transduction and Targeted Therapy*. -2018.- **3**. - P. 1–9.
4. Орел Л.А., Рябов С.В., Кобрина Л.В., Гончаренко Л.А. Полімери природного походження як наноматриці для транспорту лікарських препаратів // *Полімер. журн.* -2016. -**38**, № 3. -С. 185–191.
5. Jain K. K. *Drug Delivery Systems – An Overview* // *Methods in Molecular Biology*. -2008. -**437**. -P. 1–50.
6. Balamuralidhara V., Pramodkumar T.M., Srujana N. et al. pH Sensitive Drug Delivery Systems: A Review // *Amer. J. Drug Discovery and Development*. -2011. -**1**. -P. 24–48.
7. Вакулюк П. В., Фуртат І. М., Вортман М. Я. та ін. Синтез та характеристика рН-чутливих гідрогелів як матриць для інкорпорації лікарських препаратів // *Наук. записки НаУКМА. Хімічні науки і технології*. -2012 -**131**. -С. 23–27.
8. Самченко Ю.М., Коновалова В.В., Крикля С.О. Пасмурцева Н.О. Нанорозмірні ферогідрогелі на основі N-ізопропілакриламідів для контрольованого транспорту лікарських препаратів // *Полімер. журн.* -2015. -**37**, № 4. -С. 416–422.

9. Фігурка Н.В., Носова Н.Г., Стасюк А.В. та ін. Синтез та властивості гетерогідрогелевих матеріалів // Вісн. Націон. ун-ту «Львівська політехніка». Сер. Хімія, техноогія речовин та їх застосування. -Львів: Вид-во Львів. Політехніки. -2017.-№ 868. -С. 333–340.
10. Chen W.-H., Liao W.-C., Sohn Y. et al. Drug Carriers: Stimuli-Responsive Nucleic Acid-Based Polyacrylamide Hydrogel-Coated Metal–Organic Framework Nanoparticles for Controlled Drug Release // Adv. Funct. Materials. -2018. -**28**, № 8. 1705137.
11. Liu X., Zhang Q., Li K. et al. Multipurpose and Durable Adhesive Hydrogel Assisted by Adenine and Uracil from Ribonucleic Acid. // Chem. A Europ. J. -2018. -**24**, № 56. -P. 15119–15125.
12. Panyam J., Labhasetwar V. Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue // Adv. Drug Deliv. Rev. -2003. -**55**, № 3. -P. 329–347.
13. Kumari A., Yadav S. K., Yadav S. C. Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems // Colloids and Surfaces B: Bio-interfaces. -2010. -**75**. -P. 1–18.
14. Loftsson T., Duchene D. Cyclodextrins and their pharmaceutical applications // Int. J. Pharm. -2007. -**329**, № 1–2. -P. 1–11.
15. Sharma N., Baldi A. Exploring versatile applications of cyclodextrins: an overview // Drug Delivery. -2016. -**23**, № 3. -P. 729–747.
16. Орел Л.А., Рябов С.В., Кобріна Л.В., Гончаренко Л.А. Полімерні гідрогелі на основі циклодекстринів як носії лікарських препаратів: синтез і фізико-хімічні властивості // Полімер журн. -2015. -**37**, № 4. -С. 330–340.
17. Brewster M. E., Loftsson T. Cyclodextrins as pharmaceutical solubilizers // Adv. Drug Delivery Rev. -2007. -**59**, № 7. -P. 645–666.
18. Shelley H., Babu R.J. Role of cyclodextrins in nanoparticle-based drug delivery systems // J. Pharm. sciences. -2018. -**107**, № 7. -P. 1741–1753.
19. Poudel A. J., He F., Huang L. et al. Supramolecular hydrogels based on poly (ethylene glycol)poly (lactic acid) block copolymer micelles and α-cyclodextrin for potential injectable drug delivery system. // Carbohydrate Polymers. -2018. -**194**. -P. 69–79.
20. Hammoud Z., Khreich N., Auezova L. et al. Cyclodextrin-membrane interaction in drug delivery and membrane structure maintenance // Int. J. Pharm. -2019. -**564**. -P. 59–76.
21. Alvarez Lorenzo C., Rosa dos Santos J.F., Sosnik A. et al. Hydrogels with cyclodextrins as highly versatile drug delivery systems // Handbook of Hydrogels: Properties, Preparation & Applications, D.B. Stein Ed. -New York: Nova Science Publ., 2009. -P. 1–42.
22. Bibby D.C., Davies N.M., Tucker I.G. Mechanisms by which cyclodextrins modify drug release from polymeric drug delivery systems // Int. J. Pharm. -2000. -**197**. -P. 1–11.
23. Babu R.J., Dayal P., Singh M. Effect of cyclodextrins on the complexation and nasal permeation of melatonin // Drug Deliv. -2008. -**15**. -P. 381–388.
24. Tonelli A.E. Nanostructuring and functionalizing polymers with cyclodextrins // Polymer. -2008. -**49**. -P. 1725–1736.
25. Орел Л.А., Сінельніков С.І., Кобріна Л.В. та ін. Синтез та властивості β-циклодекстринвмісного псевдоротагану // Укр. хім. журн. -2017. -**83**, № 8. -С. 88–93.
26. Orel L., Kobrina L., Sinelnikov S. et al. β-cyclodextrin-containing pseudorotaxanes as building blocks for cross-linked polymers // J. Inclusion Phenomena and Macrocycl. Chem. -2018. -№ 9. -P. 1–8.
27. Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. -Пер. с англ. -М.: Мир, 1964.
28. Хмельницький Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. -М.: Химия, 1980.
29. Бойко В.В., Рябов С.В., Кобріна Л.В. та ін. Процеси біодеградації сегментованих поліуретанів // Укр. хім. журн. -2007. -**73**, № 7. -С. 51–60. Каталог сокращенных масс-спектров. -Новосибирск: Наука, 1981.
30. Каталог сокращенных масс-спектров. -Новосибирск: Наука, 1981.
31. Mathews J.L., Peiser H.S., Richards R.B. The X-ray measurement of the amorphous content of

- polyethelene samples // Actacryst. -1949. -2, № 1. -P. 85–90.
32. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. -Л.: Химия, 1972.
 33. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law // J. Appl. Cryst. -1971. -4, № 1. -P.70–73.
 34. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. Структура линейных полимеров. -Киев: Наук. думка, 2008.
 35. Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren // Kolloid Z.–Z. Polymere. -1971. -247, №.1–2. -P. 835–843.
 36. Guinier A., Fournier G. Small-angle scattering of X-rays. -New York: John Wiley Sons, 1955.
- REFERENCES
1. Kumari A., Yadav S. K., Yadav S. C. Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems . *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2010. **75**: 1.
 2. Polymeric Drugs and Drug delivery systems .Ed. Ottenbrite R.M., Kim S.W. (CRC Press LLC, 2019).
 3. Senapati S., Mahanta A. K., Kumar S., Maiti P. Controlled drug delivery vehicles for cancer treatment and their performance. *Signal Transduction and Targeted Therapy*. 2018. **3**: 1.
 4. Orel L.A., Riabov S.V., Kobrina L.V., Goncharenko L.A. Natural polymers as a nanomatrices for the transport of drugs. *Polymer Journal*. 2016. **38** (3): 185. [in Ukrainian].
 5. Jain K.K. Drug Delivery Systems – An Overview. *Methods in Molecular Biology*. 2008. **437**: 1.
 6. Balamuralidhara V., Pramodkumar T. M., Srujana N., Venkatesh M.P., Gupta N.V., Krishna K.L., Gangadharappa H.V. pH Sensitive Drug Delivery Systems: A Review. *American Journal of Drug Discovery and Development*. 2011. **1**: 24.
 7. Vakuliuk P., Furtat I., Vortman M., Sheremet A., Bondarenko K., Burban A., Shevchenko V. Synthesis and characterization of pH-sensitive hydrogel as matrices for incorporation of medications. *NaUKMAchem*. 2012. **131**: 23. [in Ukrainian].
 8. Samchenko Yu., Konovalova V., Kryklua S., Pasmurceva N. Nanosized ferrohydrogels based on N-isopropilacrylamide for controlled drug release. *Polymer Journal*. 2015. **37** (4): 416. [in Ukrainian].
 9. Fihurka N.V., Nosova N.G., Stasiuk A.V., Nagornyak M.I., Hermanovych S.B., Samaryk V.Ya. Synthesis and properties of heterohydrogel materials. *Visnyk Natsionalnoho universytetu "Lvivska politehnika". Ser. Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia*. 2017. **868**: 333. [in Ukrainian].
 10. Chen W.-H., Liao W.-C., Sohn Y.S., Fadeev M., Ceconello A., Nechushtai R., Willner I. Drug Carriers: Stimuli-Responsive Nucleic Acid-Based Polyacrylamide Hydrogel-Coated Metal–Organic Framework Nanoparticles for Controlled Drug Release. *Advanced Functional Materials*. 2018. **28** (8): 1705137.
 11. Liu X., Zhang Q., Li K., Duan L., Gao G. Multi-purpose and Durable Adhesive Hydrogel Assisted by Adenine and Uracil from Ribonucleic Acid. *Chemistry A European Journal*. 2018. **24** (56): 15119.
 12. Panyam J., Labhasetwar V. Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue. *Adv. Drug Deliv. Rev*. 2003. **55** (3): 329.
 13. Kumari A., Yadav S.K., Yadav S.C. Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2010.**75**: 1.
 14. Loftsson T., Duchene D. Cyclodextrins and their pharmaceutical applications. *International Journal of Pharmaceutics*. 2007. **329** (1–2): 1.
 15. Sharma N., Baldi A. Exploring versatile applications of cyclodextrins: an overview . *Drug Delivery*. 2016. **23** (3): 729.
 16. Orel L.A., Riabov S.V., Kobrina L.V., Goncharenko L.A. Polymer hydrogels based on cyclodextrins as carriers for drugs: synthesis and physicochemical properties. *Polymer Journal*. 2015. **37** (4): 330. [in Ukrainian].
 17. Brewster M.E., Loftsson T. Cyclodextrins as

- pharmaceutical solubilizers. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2007. **59** (7): 645.
18. Shelley H., Babu R.J. Role of cyclodextrins in nanoparticle-based drug delivery systems. *Journal of pharmaceutical sciences*. 2018. **107** (7): 1741.
19. Poudel A.J., He F., Huang L., Xiao L., Yang G. Supramolecular hydrogels based on poly (ethylene glycol)-poly (lactic acid) block copolymer micelles and α-cyclodextrin for potential injectable drug delivery system. *Carbohydrate Polymers*. 2018. **194**: 69.
20. Hammoud Z., Khreich N., Auezova L., Fourmentin S., Elaissari A., Greige-Gerges H. Cyclodextrin-membrane interaction in drug delivery and membrane structure maintenance. *International Journal of Pharmaceutics*. 2019. **564**: 59.
21. Alvarez Lorenzo C., Rosa dos Santos J.F., Sosnik A., Torres Labandeira J.J., Concheiro A. Hydrogels with cyclodextrins as highly versatile drug delivery systems. In: *Handbook of Hydrogels: Properties, Preparation & Applications*. D.B.Stein Ed. (New York: Nova Science Publishers, 2009).
22. Bibby D.C., Davies N.M., Tucker I.G. Mechanisms by which cyclodextrins modify drug release from polymeric drug delivery systems. *Int. J. Pharm.* 2000. **197**: 1.
23. Babu R.J., Dayal P., Singh M. Effect of cyclodextrins on the complexation and nasal permeation of melatonin. *Drug Deliv.* 2008. **15**: 381.
24. Tonelli A.E. Nanostructuring and functionalizing polymers with cyclodextrins. *Polymer*. 2008. **49**: 1725.
25. Orel L.A., Kobrina L.V., Sinelnikov S.I., Shtompel V.I., Boyko V.V., Riabov S.V. Synthesis and properties of β-cyclodextrin-containing pseudorotaxane. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2017. **83** (8): 88. [in Ukrainian].
26. Orel L., Kobrina L., Sinelnikov, S. Boiko V., Demchenko V., Riabov S. β-cyclodextrin-containing pseudorotaxanes as building blocks for cross-linked polymers. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 2018. (9): 1.
27. Beynon J.H. Mass-spectrometry and its applications to organic chemistry. Trans. From English. (Moscow: World, 1964). [in Russian].
28. Hmel'nitskiy R.A., Lukashenko I.M., Brodskiy E.S. Pyrolysis Mass-spectrometry of Macromolecular Compounds. (Moscow: Chemistry, 1980). [in Russian].
29. Boyko V.V., Riabov S.V., Kobrina L.V., Dmitrieva T.V., Shtompel' V.I., Gayduk R.L., Kercha Yu.Yu. Biodegradation processes of segmented polyurethanes. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2007. **73** (7): 51. [in Russian].
30. *Catalogue of downsized mass spectra*. (Novosibirsk: Science, 1981). [in Russian].
31. Mathews J.L., Peiser H.S., Richards R.B. The X-ray measurement of the amorphous content of polyethylene samples. *Actacryst.* 1949. **2** (1): 85.
32. Martynov M.A, *Radiography of polymers*. (Leningrad: Chemistry, 1972). [in Russian].
33. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law. *J. Appl. Cryst.* 1971. **4** (1): 70.
34. Shtompel V.I., Kercha Y.Y. *Structure of linear polymers*. (Kiev: Naukova dumka, 2008). [in Russian].
35. Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgen-kleine-winkelstreuung von Hochpolymeren. *Kolloid Z.-Z. Polymere*. 1971. **247**. (1-2): 835.
36. Guinier A., Fournier G. Small-angle scattering of X-rays. (New York: John Wiley Sons, 1955).

Надійшла 4.07.2019